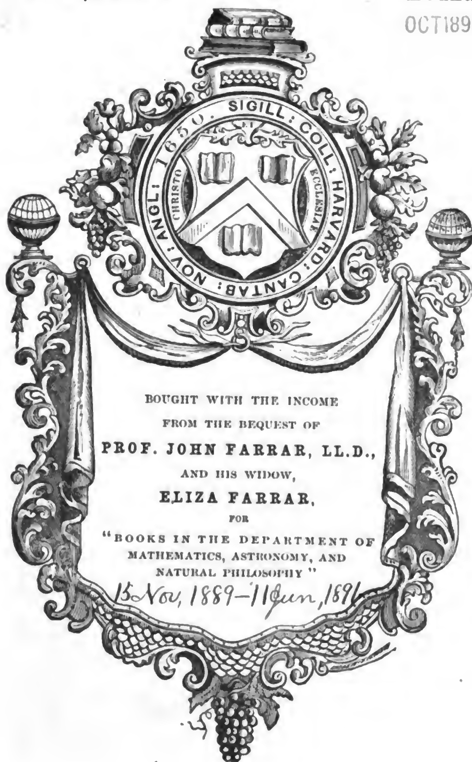
Die mechanische Wärmetheori... Die kinetische theorie der ...

Rudolf Clausius, Max Planck, Karl Pulfrich


SIGILL : COLL : HARVARD : CANTAB : NOV : ANGL : 1650
CHRISTO
ECCLESIAE



DIE

MECHANISCHE WÄRMETHEORIE

VON

R. CLAUSIUS.

ZWEITE

umgearbeitete und vervollständigte Auflage des unter dem Titel „Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie“ erschienenen Buches.

DRITTER BAND.

Entwickelung der besonderen Vorstellungen von der Natur der Wärme als einer Art der Bewegung.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. MAX PLANCK, Professor an der Universität zu Berlin, UND DR. CARL PULFRICH, Privatdocent an der Universität zu Bonn,

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1889 — 1891.

DIE KINETISCHE

THEORIE DER GASE

VON

R. CLAUSIUS.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. MAX PLANCK, Professor an der Universität zu Berlin, UND DR. CARL PULFRICH, Privatdocent an der Universität zu Bonn.

ZWEITE

umgearbeitete und vervollständigte Auflage des unter dem Titel „Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie“ erschienenen Buches.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1889 — 1891.

1889, Nov. 15 — 1891, June 11.
Farrar Fund.

VORWORT.

Der dritte Band der „Mechanischen Wärmetheorie" von R. Clausius, welcher, seiner Entstehung nach, ebenso wie die beiden ersten Bände, die zweite Auflage eines Theiles der früheren im Jahre 1867 veröffentlichten Abhandlungensammlung bildet, im Uebrigen aber nach dem eigenen Ausspruch des Verfassers als ein neues, von den übrigen Theilen der Mechanischen Wärmetheorie unabhängiges und für sich bestehendes Werk zu bezeichnen ist, sollte nach des Verfassers Zusage im Herbst 1888 druckfertig sein. Sein am 24. August desselben Jahres erfolgter Tod hat die Vollendung des Werkes unmöglich gemacht, seine langwierige Krankheit schon während des Sommers den Fortschritt der Arbeit gestört. Trotz der in den letzten Jahren seines Lebens immer mehr sich steigernden amtlichen Thätigkeit hat Clausius bis kurz vor seinem Tode an dem Abschluss des Bandes mit grossem Eifer gearbeitet, indem er bis zuletzt das Gefühl der herannahenden Krankheit mit der ihm eigenen Energie unterdrückte. So ist es gekommen, dass nur etwa der vierte Theil des dritten Bandes als druckfertiges Manuscript im Nachlass sich vorfand; im Uebrigen war ein

ausführlich gehaltener und mehrfach durchgearbeiteter Entwurf für das ganze Werk vorhanden. Den Wünschen der Familie entsprechend haben die beiden unterzeichneten Herausgeber des dritten Bandes, von denen der letztere dem Verstorbenen als langjähriger Schüler und Assistent nahe stand, es unternommen, nach sorgsamer Sichtung des vorliegenden Materials eine möglichst vollständige Wiedergabe des Werkes im Sinne des Verfassers zu bewerkstelligen.

In erster Linie betrachteten wir es als unsere Aufgabe, den Originalentwurf möglichst getreu in dem Zustande, wie er aus des Verfassers Hand hervorging, der Fachwelt zu übermitteln, und daneben nur dafür zu sorgen, dass der für das Verständniss nothwendige Zusammenhang in allen Puncten hergestellt werde. Dank der besonderen Ausführlichkeit, die der Verfasser bekanntlich seiner Darstellung zu geben liebte, sowie der Gewissenhaftigkeit, mit welcher er jede nachträglich vorgenommene Aenderung in seinen Aufzeichnungen zu markiren und oft auch zu motiviren pflegte, war uns die Durchführung unserer Arbeit in der Weise möglich, dass wir, was den Inhalt der vorgetragenen Theorien betrifft, keinen einzigen Satz in den Text aufzunehmen brauchten, der nicht vom Verfasser selbst niedergeschrieben wäre; wo der Gedankengang eine Erläuterung oder Ergänzung zweckmässig machte, konnte das immer in einer Anmerkung geschehen. In formeller Beziehung zeigten sich allerdings eine Anzahl von Aenderungen nothwendig, deren hauptsächlichste wir an Ort und Stelle hervorgehoben haben. Vor Allem erschien es wünschenswerth, für die in verschiedenen Abschnitten wiederkehrenden Grössen ein-

heitliche Bezeichnungen durchzuführen, was im Entwurf zum Theil noch nicht geschehen ist; dabei achteten wir namentlich darauf, dass nicht im Laufe der Betrachtungen für verschiedene Grössen das nämliche Zeichen angewendet wird. Manchmal erwuchsen auch daraus Schwierigkeiten, dass der Verfasser an verschiedenen Stellen Aenderungen in der Anordnung oder Bezeichnung nur durch eine Randbemerkung nachträglich angedeutet hat. In einfacheren Fällen haben wir die vom Verfasser geäusserte Absicht ohne Weiteres verwirklicht, manchmal, wo die Aenderungen zu weit geführt hätten, sie nur erwähnt, immer aber dafür gesorgt, dass die Stetigkeit der Entwickelung nicht unterbrochen werde. Für die Zuverlässigkeit sämmtlicher Formeln, Zahlenrechnungen und Citate betrachten wir uns natürlich als verantwortlich.

Der Natur der Sache nach wird das Werk in seiner vorliegenden Gestalt auch formell immer noch den Eindruck des Unvollendeten machen; denn es ist sicher anzunehmen, dass der Verfasser bei der Durcharbeitung der einzelnen Abschnitte ausser manchen sachlichen Ergänzungen die Einheit der Darstellung und manchmal auch die Präcision des Ausdrucks noch in einiger Hinsicht verbessert hätte (man vergleiche z. B. die etwas ungenaue Definition der Grössen E, F, G, Seite 124 f., die in den Rechnungen zuerst als unbestimmte Integrale, später, von Seite 128 an, als bestimmte Integrale behandelt werden). Das schlagendste Beispiel hierfür liefert der ausser dem druckfertigen Manuscript des ersten Abschnittes noch vorhandene Entwurf desselben; zugleich giebt er Zeugniss davon, in welch' sorgsamer Weise der Verfasser noch im letzten

Augenblicke behufs Erhöhung der Klarheit und Vollständigkeit die bessernde Hand anlegte. Doch glauben wir nicht, dass an irgend einer Stelle ein Missverständniss oder auch nur eine Unklarheit in Betreff des Sinnes der vom Verfasser gebrauchten Grössen und Ausdrücke möglich ist.

Unserer Auffassung entsprechend haben wir uns einer sachlichen Ergänzung oder gar Kritik der in dem Werke entwickelten Theorie vollständig enthalten. Es versteht sich von selbst, dass jede Untersuchung auf einem Gebiete, welches einerseits von so viel Hypothesen durchsetzt ist, andererseits der Analyse so enorme Schwierigkeiten entgegenstellt, wie die kinetische Gastheorie, schon von vornherein Einwürfen und Bedenken in ganz anderem Grade ausgesetzt ist, als etwa die Bearbeitung der beiden Hauptsätze, welche den ersten Band der „Mechanischen Wärmetheorie“ des Verfassers bildet. Wird man daher dem letztgenannten schon mit gewissem Rechte den Rang eines Lehrbuches einräumen können, so enthält der vorliegende Band im eigentlichen Sinne die Resultate der persönlichen Forschung, und unter diesem Gesichtspuncte allein ist das nachgelassene Werk des Mannes zu beurtheilen, der die Vollkraft seines Lebens für sein bahnbrechendes Wirken auf dem Gebiete der Wärmetheorie eingesetzt hat. Aus demselben Grunde haben wir auch die polemischen Stellen ohne jeden sachlichen Commentar gelassen.

Der erste, zweite und vierte Abschnitt bieten im Wesentlichen Neubearbeitungen der drei Abhandlungen des Verfassers: „Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen“, Pogg. Ann. 100, S. 353, 1857; „Ueber die mittlere Länge der Wege, welche bei der

Molecularbewegung gasförmiger Körper von den einzelnen Molecülen zurückgelegt werden", Pogg. Ann. 105, S. 239, 1858, und „Ueber die Wärmeleitung gasförmiger Körper", Pogg. Ann. 115, S. 1, 1862. Völlig neu erscheint der dritte Abschnitt, über die innere Reibung der Gase. Leider zeigt sich gerade er am wenigsten ausgeführt, wenn er auch inhaltlich vollständig durchgearbeitet ist (vgl. die Anm. der Herausgeber am Schlusse desselben). So finden sich in dem Entwurfe zu diesem Abschnitt einige Ungereimtheiten, unnöthige Wiederholungen und Verweisungen auf Stellen, die noch nicht abgehandelt sind. Dies erklärt sich namentlich auch daraus, dass der Verfasser ursprünglich die Absicht hatte, diesen Abschnitt ganz an den Schluss zu stellen, wie sich aus Bemerkungen und Citaten im Entwurf unzweideutig ergiebt. Auch trägt der Entwurf zum vierten Abschnitt auf der Innenseite des Umschlages noch den alten Titel „Abschnitt III".

Ausser den oben genannten drei Abhandlungen enthielt die frühere Abhandlungensammlung noch zwei weitere Aufsätze: „Ueber die Natur des Ozon", Pogg. Ann. 103, S. 644, 1858, und „Ueber den Unterschied zwischen activem und gewöhnlichem Sauerstoff", Pogg. Ann. 121, S. 250, 1864. Für diese beiden Abhandlungen lag eine Neubearbeitung nicht vor, auch fanden sich Aenderungen des Textes oder Hinweisungen auf solche etwa später vorzunehmende weder im Handexemplar noch im Entwurf der obigen vier Abschnitte. Die Absicht des Verfassers lag aber klar zu Tage — man vergleiche nur die Bemerkung im Text,

Seite 24 oben —, die beiden, ihrem Inhalte nach mit der kinetischen Gastheorie nahe verwandten Abhandlungen mit in den dritten Band herüberzunehmen. Wir haben geglaubt, im Sinne des Verstorbenen und im Interesse der Sache zu handeln, indem wir noch einen Schritt weiter gingen und auch die späteren auf den Gegenstand bezüglichen und in verschiedenen Zeitschriften veröffentlichten Arbeiten des Verfassers ebenfalls dem dritten Bande der Mechanischen Wärmetheorie einverleibten. Wir haben bei der Aufnahme dieser Abhandlungen äusserlich nur insofern eine Trennung von den früheren vier Abschnitten eintreten lassen, als wir die sämmtlichen Abhandlungen einschliesslich der beiden Arbeiten über Ozon in einem Anhange zusammenstellten, so dass der vorliegende dritte Band in seinem zweiten Theile den Charakter der früheren Abhandlungensammlung trägt und gewissermaassen als deren Fortsetzung zu betrachten ist. Die einzelnen Abhandlungen sind nach der Zeit ihrer Veröffentlichung aneinander gereiht. Den beiden Abhandlungen über das Ozon schliesst sich zunächst eine kleinere dritte Abhandlung: „Zur Geschichte des Ozon", Pogg. Ann. 136, S. 102, 1869, an. Die übrigen sind Abhandlung IV: „Ueber das Verhalten der Kohlensäure in Bezug auf Druck, Volumen und Temperatur", Wiedem. Ann. 9, S. 337, 1880; Abhandlung V: „Ueber einige neue Untersuchungen über die mittlere Weglänge der Gasmolecüle", Wiedem. Ann. 10, S. 92, 1880; Abhandlung VI: „Ueber die theoretische Bestimmung des Dampfdruckes und der Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit", 1. Aufsatz: Wiedem. Ann. 14, S. 279, 1881; 2. Aufsatz: Wiedem. Ann. 14, S. 692, 1881; Abhandlung VII:

„Ueber die Dimensionen und die gegenseitigen Abstände der Molecüle, Antwort auf einen Brief des Herrn Jules Bourdin“, La Lumière Electrique, Nr. 32, p. 241, 1885, und endlich Abhandlung VIII: „Prüfung der Einwände von Hirn gegen die kinetische Theorie der Gase“, Bulletin de l'Académie royale de Belgique, 3me série, t. XI, Nr. 3, 1886. Die letzte Abhandlung ist bisher ebenso wenig wie die vorletzte in deutscher Sprache erschienen. Die Arbeit gegen Hirn ist von Seiten eines der beiden Herausgeber ins Deutsche zurückübersetzt, während für den Aufsatz über die Dimensionen und Abstände der Molecüle noch das deutsche Manuscript im Nachlass des Verfassers sich vorfand.

Berlin und Bonn, im November 1890.

Die Herausgeber:

Dr. Max Planck. Dr. Carl Pulfrich.

INHALTSVERZEICHNISS.

Abschnitt I.

Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen.

Seite

Abschnitt II.

Ueber die mittlere Weglänge der Gasmolecüle.

Abschnitt III.

Ueber die innere Reibung der Gase.

Abschnitt IV.

Ueber die Wärmeleitung gasförmiger Körper.

Anhang.

ABSCHNITT I.

Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen.

§. 1. Specielle, von den allgemeinen Schlüssen unabhängige Vorstellung von der Wärme.

Im ersten Bande dieses Buches ist bei der Entwickelung der mechanischen Wärmetheorie die Frage, was für eine Art von Bewegung man zur Erklärung der Wärme annehmen müsse, unerörtert geblieben. Alle dort gezogenen Schlüsse beruhen auf einigen allgemeinen Sätzen, die man als richtig anerkennen kann, ohne eine bestimmte Annahme über die Natur der Wärme zu machen. Auch wenn man den ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, nämlich den Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit, nicht als einen für die Wärme allein geltenden Satz, sondern als Folgerung aus dem allgemeinen mechanischen Satze von der Aequivalenz von lebendiger Kraft und Arbeit betrachtet, indem man von der Voraussetzung ausgeht, dass die Wärme eine Bewegung sei, braucht man sich nicht an eine bestimmte Art von Bewegung zu binden, da jener mechanische Satz für alle Bewegungen gilt. Ich habe daher bei allen bisher mitgetheilten Schlussfolgerungen, um ihre Unabhängigkeit von speciellen Hypothesen ausser Zweifel zu stellen, ein besonderes Gewicht darauf gelegt, die Art der Bewegung, welche als Wärme wahrgenommen wird, ganz unerwähnt zu lassen.

Meine Untersuchungen selbst waren aber nicht so frei von dem Nebengedanken an eine Hypothese geblieben. Es ist ein dem Geiste eingeborenes Bedürfniss, allgemeine Begriffe auch mit speciellen Vorstellungen zu verknüpfen, und so hatte ich schon im Beginn meiner auf die Wärme bezüglichen Arbeiten versucht,

mir von dem inneren Bewegungszustande eines warmen Körpers Rechenschaft zu geben und hatte mir eine Vorstellung darüber gebildet, die ich schon vor meiner ersten Publication über die Wärme zu verschiedenen Untersuchungen und Rechnungen angewandt hatte. Diese Vorstellung war von Allem, was ich bis dahin über die Ansichten anderer Physiker erfahren hatte, so verschieden, dass ich sie für vollständig neu hielt.

Später erfuhr ich von William Siemens, als ich ihm bei einer gelegentlichen Unterhaltung einige Mittheilungen über meine Vorstellung vom gasförmigen Zustande machte, dass auch Joule eine derartige Idee ausgesprochen habe. Obwohl er mir über die Einzelheiten des Joule'schen Aufsatzes nichts Näheres sagen konnte, und ich auch sonst keine Gelegenheit hatte, denselben kennen zu lernen [1]), so ergab sich aus der Mittheilung doch, dass meine Ansicht nicht so neu war, als ich geglaubt hatte, und ich hielt es daher um so weniger für nöthig, mit ihrer Veröffentlichung besonders zu eilen.

Als aber i. J. 1856 ein Aufsatz von Krönig unter dem Titel „Grundzüge einer Theorie der Gase“ erschien [2]), in welcher ich einen Theil meiner Ansichten wiederfand, so glaubte ich nun auch den Theil meiner Ansichten, den ich in ihr nicht fand, oder der mit ihrem Inhalte nicht übereinstimmte, veröffentlichen zu müssen, was in einem 1857 in Pogg. Ann. (Bd. 100, S. 353) erschienenen Aufsatze geschah, dessen Inhalt, vermehrt durch einige nachträgliche Hinzufügungen, den Gegenstand dieses Abschnittes bildet [3]).

---

1) Joule hat seinen Aufsatz i. J. 1848 in der Lit. and Phil. Soc. of Manchester gelesen und dann in den Mem. dieser Gesellschaft (Vol. IX, p. 107, 1851) veröffentlicht, welche in Deutschland wenig verbreitet sind. Erst viel später, i. J. 1857, hat er ihn auf einen von mir ausgesprochenen Wunsch noch einmal im Phil. Mag. (4th Ser., Vol. XIV, p. 211) abdrucken lassen.

2) Zuerst als besondere, bei A. W. Hagen erschienene Schrift und dann in Pogg. Ann., Bd. 99, S. 315.

3) Nachdem durch die neueren Publicationen die Aufmerksamkeit weiterer Kreise auf diesen Gegenstand gelenkt war, hat man auch in älteren Schriften Stellen, welche sich in ähnlichem Sinne aussprechen, aufgefunden und ihnen ein erhöhtes Interesse zugewandt.

Joule selbst hatte schon Herapath als ihm vorangehend erwähnt. Später hat P. du Bois-Reymond darauf hingewiesen, dass schon Dan. Bernoulli in seiner Hydrodynamica dieselbe Ansicht ausgesprochen und bis zu einem gewissen Grade entwickelt hat. Einige Zeit darauf bin ich auf ein von Prevost herausgegebenes Buch aufmerksam gemacht (Deux

§. 2. Bewegungen, welche in gasförmigen Körpern angenommen werden.

Die neue Gastheorie, welche den Namen der *kinetischen* erhalten hat, nimmt an, dass die Gasmolecüle nicht um bestimmte Gleichgewichtslagen oscilliren, sondern sich in gerader Linie mit

---

Traités de Physique mécanique, publiés par Pierre Prevost, Genève et Paris 1818), welches zwei Abhandlungen enthält, eine von G. L. Le Sage, welche Prevost nach dessen Tode herausgegeben hat, und eine von Prevost selbst, in welcher die Ansichten von Le Sage weiter entwickelt sind. In diesen Abhandlungen findet sich ebenfalls die Idee ausgesprochen und behandelt, dass die Molecüle der Gase sich in fortschreitenden Bewegungen befinden, und wenn auch in Bezug auf die Entstehung und Erhaltung dieser Bewegungen manches darin vorkommt, was von meinen Ansichten sehr abweicht, so ist doch die Art, wie die Expansivkraft des Gases daraus erklärt wird, im Wesentlichen dieselbe.

Le Sage führt wiederum eine Reihe von Autoren an, welche schon vor ihm ähnliche Ideen gehabt haben, indem er auf S. 126 wörtlich sagt: „On trouve des vestiges de cette opinion sur la nature de l'air, et même „de quelques autres fluides, dans divers auteurs qui m'ont précédé: Lucrèce, „livre II, vers 111—140. Gassendi, dans la première section de sa Physique, „au milieu du 8e chapitre du 4e livre, et au commencement du 4e chapitre „du 6e livre. Boyle dans ses Nouvelles Expériences physico-mécaniques „sur la force élastique de l'air et sur ses effets, ainsi que dans son Traité „sur la fluidité et la dureté. Parent, dans l'Histoire de l'Académie des „Sciences de Paris, pour 1708, à la suite des Variations observées dans la „règle de Mariotte sur la dilatation de l'air. Phoronomie de Herman, „livre II, chap. 6. Dan. Bernoulli, dans la 10e section de son Hydro- „dynamique. Enfin Dan. et Jean Bernoulli, dans une des pièces qui ont „eu part au prix de l'Acad. des Sc. de Paris, en 1746."

Ich brauche wohl kaum zu bemerken, dass ich, als ich meine Abhandlung schrieb, von diesen früher vorhandenen Erklärungsversuchen des gasförmigen Zustandes nichts gewusst habe; ich würde es sonst gewiss nicht unterlassen haben, sie neben denjenigen von Krönig und Joule ebenfalls zu erwähnen. Bei der grossen Anzahl von Autoren, die nun schon in dieser Beziehung citirt sind, und denen sich vielleicht noch andere anreihen lassen werden, die sich aber, wie ich vermuthe, obwohl ich die älteren nicht nachgelesen habe, zum Theil nur ziemlich unbestimmt geäussert haben mögen, würde es wohl schwer sein, denjenigen mit Sicherheit anzugeben, dem die erste Aufstellung der Hypothese zuzuschreiben ist, und es wird sich wohl nur feststellen lassen, wie viel die einzelnen Autoren dazu beigetragen haben, die unbestimmte Idee zu einer annehmbaren physikalischen Theorie zu entwickeln.

constanter Geschwindigkeit fortbewegen, bis sie gegen andere Gasmolecüle oder gegen eine für sie undurchdringliche Wand stossen, und dann durch Abprallen neue Bewegungsrichtungen annehmen, wobei aber die lebendige Kraft ihrer Bewegungen durchschnittlich eben so gross bleibt, wie vor den Stössen.

Durch diese von den Molecülen auf jede ihrer Bewegung Widerstand leistende Wand ausgeübten Stösse erklärt sich die Expansivkraft des Gases, wie weiterhin noch näher besprochen werden soll. Indessen liegt darin, dafs die fortschreitende Bewegung der Molecüle zur Erklärung der Expansivkraft ausreicht, kein Beweis dafür, dass sie die einzig vorhandene Bewegung sei, sondern es können gleichzeitig mit ihr auch noch andere Bewegungen existiren, und es liegen sogar bestimmte Gründe vor, solche anzunehmen.

Zunächst liegt es nahe, neben der fortschreitenden Bewegung auch eine rotirende Bewegung der Molecüle anzunehmen, da bei jedem Stosse zweier Körper gegen einander, wenn er nicht zufällig central und gerade ist, ausser der fortschreitenden Bewegung auch eine rotirende entsteht.

Ferner glaube ich, dafs innerhalb der einzelnen, in fortschreitender Bewegung begriffenen Massen auch eine Vibration stattfindet. Solche Vibrationen sind in verschiedener Weise denkbar. Selbst wenn man sich auf die Betrachtung der ponderablen Atome allein beschränkt, und diese als absolut starr ansieht, so bleibt es doch noch möglich, dass ein Molecül, welches aus mehreren Atomen besteht, nicht ebenfalls eine absolut starre Masse bildet, sondern dass in ihm die einzelnen Atome innerhalb gewisser Grenzen beweglich sind, und daher gegen einander schwingen können.

Zugleich will ich noch bemerken, dass dadurch, dass man den ponderablen Atomen selbst eine Bewegung zuschreibt, nicht ausgeschlossen ist, dafs jedes ponderable Atom noch mit einer Quantität eines feineren Stoffes begabt, und dieser, ohne sich von dem Atom zu trennen, doch in seiner Nähe beweglich sein könne.

Durch eine am Schlusse dieses Abschnittes mitgetheilte mathematische Betrachtung lässt sich nachweisen, dass die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung zu gering ist, um allein die ganze in dem Gase vorhandene Wärme darzustellen, so dass man schon dadurch, ohne auf die sonstigen Wahrscheinlichkeits-

gründe einzugehen, genöthigt ist, noch eine oder mehrere andere Bewegungen anzunehmen. Der Ueberschuss der gesammten lebendigen Kraft über diejenige der fortschreitenden Bewegung allein ist nach dieser Rechnung besonders bedeutend bei den Gasen von complicirter chemischer Zusammensetzung, bei denen eine grosse Anzahl von Atomen zu einem Molecül gehört.

§. 3. Verhältniss zwischen den verschiedenen gleichzeitig stattfindenden Bewegungen.

Die fortschreitende Bewegung der ganzen Molecüle und die verschiedenen Bewegungen, welche die einzelnen Bestandtheile der Molecüle noch ausserdem haben, und welche ich kurz die *Bewegungen der Bestandtheile* nennen will, werden bei einem seiner Natur und Beschaffenheit nach bestimmten Gase immer in einem constanten Verhältnisse zu einander stehen.

Denkt man sich eine Anzahl von Molecülen, deren Bestandtheile in lebhafter Bewegung sind, die aber keine fortschreitende Bewegung haben, so wird diese von selbst entstehen, indem zwei sich berührende Molecüle durch die Bewegung der Bestandtheile von einander gestossen werden, wobei natürlich die Bewegung der Bestandtheile einen entsprechenden Verlust an lebendiger Kraft erleiden muss. Umgekehrt, wenn eine Anzahl in fortschreitender Bewegung begriffener Molecüle in ihren Bestandtheilen keine Bewegung hätte, so würde diese bald durch die Stösse der Molecüle gegen einander und gegen die festen Wände erzeugt werden. Erst wenn alle Bewegungen, welche überhaupt entstehen können, ein gewisses von der Beschaffenheit der Molecüle abhängiges Verhältniss zu einander haben, werden sie sich gegenseitig nicht weiter vermehren oder vermindern.

Damit ist nicht gemeint, dass bei *jedem einzelnen Molecüle* dieses bestimmte Verhältniss zwischen den verschiedenen Bewegungen eintrete und bei den weiteren Stössen unverändert fortbestehe, sondern es handelt sich hier nur um die *auf sehr viele Molecüle bezüglichen Mittelwerthe* und zwar um die Mittelwerthe der lebendigen Kräfte der Bewegungen.

Wenn zwei Molecüle, deren Bestandtheile in Bewegung sind, gegen einander stossen, so werden sie nicht nach den gewöhnlichen Elasticitätsgesetzen, wie zwei elastische Kugeln, von einander abprallen, sondern die Geschwindigkeiten und Richtungen,

in welchen sie auseinander fliegen, werden ausser von der Bewegung, welche die ganzen Molecüle vor dem Stosse hatten, noch von der augenblicklich stattfindenden Bewegung derjenigen Bestandtheile, welche sich beim Stosse am nächsten kommen, abhängen. Wenn aber die verschiedenen Bewegungen sich einmal so ausgeglichen haben, dass die fortschreitende Bewegung durch die Bewegungen der Bestandtheile durchschnittlich nicht vermehrt oder vermindert wird, so kann man bei der Untersuchung der Gesammtwirkung einer grossen Anzahl von Molecülen die bei den einzelnen Stössen vorkommenden Unregelmässigkeiten vernachlässigen, und annehmen, dass die Molecüle in Bezug auf die fortschreitende Bewegung den gewöhnlichen Elasticitätsgesetzen folgen.

§. 4. Erklärung der Expansivkraft des Gases.

Um die Expansivkraft des Gases zu erklären, denken wir uns eine Quantität desselben in einem festen Gefässe eingeschlossen, und betrachten einen kleinen Theil der inneren Oberfläche der Gefässwand. Gegen dieses Flächenstück stossen fortwährend Molecüle, deren Bewegungsrichtungen mit der auf dem Flächenstücke nach aussen hin errichteten Normale Winkel bilden, die kleiner sind als 90°. Jedes dieser Molecüle verlässt die Wand nach sehr kurzer Zeit wieder und fliegt nach dem inneren Raum des Gefässes zurück. Wenn das Molecül sich ganz wie eine elastische Kugel verhielte, die gegen eine feste Wand stösst, so würde es beim Verlassen der Fläche dieselbe Geschwindigkeit, wie beim Heranfliegen, und eine Bewegungsrichtung haben, die mit der nach innen gerichteten Normale denselben Winkel bildete, wie die Bewegungsrichtung des ankommenden Molecüls mit der nach aussen gerichteten Normale.

So regelmässig ist nun in der Wirklichkeit der Vorgang nicht. Da das gegen die Wand fliegende Molecül aus Atomen besteht, die ausser der Gesammtbewegung des Molecüls noch besondere Bewegungen haben, und da ferner auch die Wand aus Molecülen und Atomen besteht, die trotz der scheinbaren Ruhe der Wand doch kleine Bewegungen machen, so haben wir es bei einem Stosse nicht nur mit einer einfachen Wechselwirkung des ganzen Molecüls und der festen Wand, sondern auch mit der besonderen Wechselwirkung der vom Stosse zunächst be-

troffenen Bestandtheile zu thun. Je nach den Phasen, welche die Bewegungen der Letzteren im Momente des Stosses haben, können sie die durch den Stoss entstehende Bewegung des ganzen Molecüls in verschiedenen Weisen beeinflussen.

Dieses bezieht sich aber nur auf die einzelnen Stösse. Im Allgemeinen kann man, unter der Voraussetzung, dass alle den Umständen nach möglichen Bewegungen zu einander in dem oben erwähnten bleibenden Verhältnisse stehen, annehmen, dass die Molecüle nach dem Abprallen durchschnittlich dieselbe lebendige Kraft haben, wie beim Heranfliegen, und dass unter den abgeprallten Molecülen alle von der Wand fortgehenden Richtungen ebenso vertreten sind, wie unter den heranfliegenden Molecülen die nach der Wand hingehenden Richtungen. Wenn dieses als feststehend betrachtet wird, so macht es bei der Bestimmung des Druckes keinen Unterschied mehr, wenn man statt der nur durchschnittlichen Gleichheit eine bei jedem einzelnen Stosse stattfindende Gleichheit annimmt, d. h. wenn man annimmt, dass die Molecüle nach denselben Gesetzen abprallen, wie elastische Kugeln von einer festen Wand.

Denken wir uns nun eine solche Kugel in irgend einer Richtung gegen die Wand fliegend, so können wir uns ihre fortschreitende Bewegung in zwei Componenten zerlegen, deren eine parallel der Wand und die andere senkrecht zur Wand ist. Die erstere wird durch den Stoss nicht geändert, die letztere dagegen verwandelt sich in eine andere, welche ihr der absoluten Grösse nach gleich, der Richtung nach aber entgegengesetzt ist. Diese Umänderung kann man so auffassen, dass die Kugel durch die von der Wand auf sie ausgeübte Kraft eine nach innen gerichtete normale Bewegungsgrösse erhält, welche *doppelt* so gross ist, als ihre ursprünglich vorhandene, nach aussen gerichtete. Die erste Hälfte derselben dient dazu, die nach aussen gerichtete Bewegungsgrösse aufzuheben, und die zweite bleibt nach dem Stosse bestehen. Die Wand empfängt dabei durch Reaction eine nach aussen gerichtete normale Bewegungsgrösse, welche ebenfalls *doppelt* so gross ist, als diejenige, welche die Kugel ursprünglich hatte [1]).

---

[1]) Krönig hat bei seiner Bestimmung der Expansivkraft nur die *einfache* Bewegungsgrösse der die Wand treffenden Molecüle in Rechnung gebracht, und daher hat er auch die Expansivkraft nur halb so gross gefunden, als sie in Wirklichkeit ist.

Derselbe Vorgang findet bei jedem Stosse eines Molecüls statt. Dabei ist aber zu bemerken, dass die Wirkung jedes einzelnen Stosses wegen der Kleinheit der Molecüle sehr gering, und dafür die Anzahl der selbst die kleinsten unserer Beobachtung zugänglichen Flächenstückchen während der Zeiteinheit treffenden Stösse sehr gross ist. Dadurch entsteht für unsere Wahrnehmung der Anschein, als ob die Wand die ihr mitgetheilte Bewegungsgrösse nicht durch einzelne Stösse, sondern durch eine stetig wirkende, von innen nach aussen gerichtete Kraft erhielte. Diese Kraft ist es, welche wir die Expansivkraft des Gases nennen. Sie muss durch eine andere, ihr entgegen wirkende Kraft aufgehoben werden, wenn die Wand durch sie nicht in Bewegung gerathen soll.

Was die Grösse der Expansivkraft anbetrifft, so lässt sich schon durch eine oberflächliche Betrachtung einigermaassen erkennen, von welchen Umständen sie abhängen und in welcher Weise die Abhängigkeit stattfinden muss.

Wenn die Dichtigkeit des Gases zunimmt, und daher die in der Raumeinheit vorhandene Anzahl der Molecüle sich vermehrt, so muss sich dadurch auch die Anzahl der Stösse vermehren, und zwar muss unter sonst gleichen Umständen die Anzahl der Stösse in demselben Verhältniss wachsen, wie die Anzahl der in der Raumeinheit vorhandenen Molecüle. Demnach muss der Druck im Verhältnisse der Dichtigkeit zunehmen, was dem Mariotte'schen Gesetze entspricht.

Wenn ferner die allgemeine Bewegungsgeschwindigkeit der Molecüle sich ändert, so tritt dadurch in Bezug auf die Stösse eine doppelte Aenderung ein. Erstens wächst mit der Geschwindigkeit die *Anzahl* der Stösse, und zwar, unter sonst gleichen Umständen, in demselben Verhältnisse, wie die Geschwindigkeit. Zweitens wächst die *Stärke* der Stösse, und auch dieses findet in demselben Verhältnisse statt, wie die Zunahme der Geschwindigkeit. Demnach muss der durch die Gesammtwirkung der Stösse entstehende Druck wie das *Quadrat* der Geschwindigkeit wachsen. Nehmen wir nun an, dass die absolute Temperatur das Maass der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle bilde und somit dem Quadrate der Geschwindigkeiten proportional sei, so erhalten wir aus dem vorstehenden Ergebnisse das Gay-Lussac'sche Gesetz.

Um auch den *numerischen Werth* des Druckes aus der Anzahl und Geschwindigkeit der Molecüle berechnen zu können, muss eine mathematische Betrachtung angestellt werden, welche an dieser Stelle den Gang der Auseinandersetzungen zu sehr unterbrechen würde und daher erst am Schlusse dieses Abschnittes neben anderen mathematischen Entwickelungen Platz finden soll.

§. 5. Gründe, weshalb die Gase dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze nicht genau folgen.

Das bisher Gesagte gilt nur von den schwer condensirbaren Gasen, welche man früher permanente Gase nannte, und auch von diesen nur angenähert. Der Grund der vorkommenden kleinen Abweichungen lässt sich, wenigstens im Allgemeinen, ohne Schwierigkeit einsehen.

Damit das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz und die mit ihm in Verbindung stehenden Gesetze streng gültig seien, muss das Gas in Bezug auf seinen Molecularzustand folgenden Bedingungen genügen:

1) Der Raum, welchen die Molecüle des Gases wirklich ausfüllen, muss gegen den ganzen Raum, welchen das Gas einnimmt, verschwindend klein sein.

2) Die Zeit eines Stosses, d. h. die Zeit, welche ein Molecül, indem es gegen ein anderes Molecül oder eine feste Wand stösst, bedarf, um seine Bewegung in der Weise zu ändern, wie es durch den Stoss geschieht, muss gegen die Zeit, welche zwischen zwei Stössen vergeht, verschwindend klein sein.

3) Der Einfluss der Molecularkräfte muss verschwindend klein sein. Hierin liegt Zweierlei. Zunächst wird gefordert, dass die Kraft, mit welcher die sämmtlichen Molecüle sich in ihren mittleren Entfernungen noch gegenseitig anziehen, gegen die aus der Bewegung entstehende Expansivkraft verschwindet. Nun befinden sich aber die Molecüle nicht immer in ihren mittleren Entfernungen von einander, sondern bei der Bewegung kommt oft ein Molecül in unmittelbare Nähe eines anderen oder einer ebenfalls aus wirksamen Molecülen bestehenden festen Wand, und in solchen Momenten treten natürlich die Molecularkräfte in Thätigkeit. Die zweite Forderung besteht daher darin, dass

die Theile des von einem Molecüle beschriebenen Weges, auf welchen diese Kräfte von Einfluss sind, indem sie die Bewegung des Molecüls in Richtung oder Geschwindigkeit merklich ändern, gegen die Theile des Weges, auf welchen die Kräfte als unwirksam betrachtet werden können, verschwinden.

Wenn diese Bedingungen nicht erfüllt sind, so treten Abweichungen von den einfachen Gesetzen der Gase ein, welche nach verschiedenen Richtungen hingehen können, indem jene Umstände theils Vergrösserung, theils Verkleinerung des Druckes bewirken. Die Abweichungen werden um so bedeutender, je weniger der Molecularzustand des Gases diesen Bedingungen entspricht.

Als ich die im Jahre 1847 erschienenen [1]) berühmten Untersuchungen von Regnault über die Abweichungen der Gase von dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze kennen lernte, versuchte ich mit Hülfe der eben angedeuteten Principien aus der Art der Abweichungen, welche Regnault bei den einzelnen Gasen gefunden hat, einige Schlüsse darüber zu ziehen, welche Grössen man dem von den Molecülen erfüllten Raume, der Stosszeit und der Molecularanziehung bei den von Regnault untersuchten Gasen zuzuschreiben hätte. Indessen waren die Resultate, welche sich aus den Regnault'schen Beobachtungen allein ziehen liessen, wegen der geringen Ausdehnung der bei ihnen angewandten Druckvermehrung, zu unsicher, um mir damals zur Veröffentlichung geeignet zu erscheinen. Später sind von anderen Physikern Beobachtungen angestellt, bei denen die Zusammendrückung der Gase sehr viel weiter getrieben ist, und diese bieten für derartige Schlüsse eine zuverlässigere Grundlage. Es wird daher von diesem Gegenstande weiter unten noch einmal eingehend die Rede sein.

Vorläufig wollen wir, wie bisher, wenn von einem Gase die Rede ist, immer ein solches darunter verstehen, welches die vorigen Bedingungen *vollkommen* erfüllt, und welches Regnault, da alle wirklich vorhandenen Gase nur eine Annäherung an diesen Zustand zeigen, ein *ideelles* Gas nennt, während es in unseren Auseinandersetzungen gewöhnlich ein *vollkommenes* Gas genannt ist.

---

[1]) Mém. de l'Ac. des Sc. T. XXI.

§. 6. Verhalten der Molecüle in den drei Aggregatzuständen.

Nach diesen Betrachtungen über den *gasförmigen* Zustand bietet sich von selbst die Frage dar, wie sich der *feste* und *flüssige* Zustand vom gasförmigen unterscheiden. Obwohl eine in allen Einzelheiten genügende Definition dieser Zustände eine viel vollständigere Kenntniss der einzelnen Molecüle erfordern würde, als wir bis jetzt besitzen, so glaube ich doch, dass sich einige Hauptunterschiede mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit angeben lassen.

Eine Bewegung der Molecüle findet in allen drei Zuständen statt.

Im *festen* Zustande ist die Bewegung der Art, dass sich die Molecüle um gewisse Gleichgewichtslagen bewegen, ohne diese, so lange nicht fremde Kräfte auf sie einwirken, ganz zu verlassen. Die Bewegung lässt sich also bei festen Körpern als eine vibrirende bezeichnen. Indess kann sie doch noch von sehr complicirter Art sein. Erstens können die Bestandtheile eines Molecüls unter sich, und zweitens die ganzen Molecüle als solche vibriren, und die letzteren Vibrationen können wieder in Hin- und Herbewegungen des Schwerpunctes und in Drehungsschwingungen um den Schwerpunct bestehen. In solchen Fällen, wo äussere Kräfte auf den Körper wirken, z. B. bei Erschütterungen, können die Molecüle auch bleibend in andere Lagen kommen.

Im *flüssigen* Zustande haben die Molecüle keine bestimmte Gleichgewichtslage mehr. Sie können sich um ihren Schwerpunct ganz herumdrehen und auch der Schwerpunct kann sich ganz aus seiner Lage fortbewegen. Die auseinander treibende Wirkung der Bewegung ist aber im Verhältniss zu der gegenseitigen Anziehung der Molecüle nicht stark genug, um die Molecüle ganz von einander zu trennen. Es haftet zwar nicht mehr ein Molecül an bestimmten Nachbarmolecülen, aber es verlässt diese doch nicht von selbst, sondern nur unter Mitwirkung der Kräfte, welche es von anderen Molecülen erleidet, zu denen es dann in dieselbe Lage kommt, wie zu seinen bisherigen Nachbarmolecülen. Es findet also in der Flüssigkeit

eine schwingende, wälzende und fortschreitende Bewegung der Molecüle statt, aber so, dass die Molecüle dadurch nicht auseinander getrieben werden, sondern sich auch ohne äusseren Druck innerhalb eines gewissen Volumens halten.

Im *gasförmigen* Zustande endlich sind die Molecüle durch die Bewegung ganz aus den Sphären ihrer gegenseitigen Anziehung herausgekommen, und fliegen nun nach den gewöhnlichen Bewegungsgesetzen geradlinig fort. Wenn zwei solcher Molecüle in ihrer Bewegung zusammenstossen, so fliegen sie im Allgemeinen mit derselben Heftigkeit wieder auseinander, mit der sie zusammengeflogen sind, was um so leichter geschehen kann, als ein Molecül von einem einzelnen anderen Molecül mit viel geringerer Kraft angezogen wird, als von der ganzen Menge von Molecülen, welche es im flüssigen oder festen Zustande in seiner Nähe hat.

§. 7. Erklärung des Verdampfungsprocesses.

Von hervorragendem Interesse schien es mir bei der Entwickelung der kinetischen Gastheorie zu sein, den Vorgang der Verdampfung zu erklären, welcher von den Autoren, welche vor mir diese Theorie behandelt haben, nicht in Betracht gezogen war.

Ich gelangte durch meine auf den Gegenstand bezüglichen Erwägungen dahin, mir von dem Verdampfungsprocesse eine Vorstellung zu bilden, welche von den früher üblichen Erklärungen derartiger Processe sehr verschieden war. Während man nämlich früher die Erklärungen auf die Annahme solcher Kräfte zu gründen pflegte, die in dem ganzen Körper stetig und gleichmässig wirken, wurden in meiner Erklärung Bewegungen und mit ihnen zusammenhängende Kräfte angenommen, die in unregelmässigster, ganz dem Zufall unterworfener Weise von Molecül zu Molecül und von Moment zu Moment grosse Veränderungen erleiden, und nur den allgemeinen Gesetzen der Wahrscheinlichkeit unterworfen sind. Diese Erklärung, mit welcher auch meine bald darauf gegebene Erklärung der elektrolytischen Leitung [1]) zusammenhing, fand allmählich mehr und mehr Anerkennung, und das ihr zu Grunde liegende Princip wurde später auch von verschiedenen

---

[1]) Pogg. Ann., Bd. 101, S. 338, 1857.

Autoren auf die Dissociation und andere ähnliche Vorgänge übertragen [1]). Ich glaube, meine Erklärung hier einfach in ihrer ursprünglichen Form folgen lassen zu dürfen.

Es ist im Vorigen gesagt, dass in Flüssigkeiten ein Molecül bei seiner Bewegung in der Anziehungssphäre seiner Nachbarmolecüle bleibt, oder diese nur verlässt, um dafür zu anderen Nachbarmolecülen in eine entsprechende Lage zu kommen. Dieses gilt aber nur von dem Mittelwerthe der Bewegungen, und es ist, da die Bewegungen ganz unregelmässig sind, anzunehmen, dass die Geschwindigkeiten der einzelnen Molecüle von dem Mittelwerthe nach beiden Seiten innerhalb weiter Grenzen abweichen.

Betrachten wir nun zunächst die Oberfläche einer Flüssigkeit, so nehme ich an, dass in der Mannichfaltigkeit der Bewegungen hin und wieder der Fall eintritt, dass ein Molecül durch ein günstiges Zusammentreffen der fortschreitenden, schwingenden und drehenden Bewegung mit solcher Heftigkeit von seinen Nachbarmolecülen fortgeschleudert wird, dass es, bevor es durch die zurückziehende Kraft derselben diese Geschwindigkeit ganz verloren hat, schon aus ihrer Wirkungssphäre heraus ist, und dann in dem über der Flüssigkeit befindlichen Raume weiter fliegt.

Denken wir uns diesen Raum begrenzt und anfänglich leer, so wird er sich mit den fortgeschleuderten Molecülen allmählich mehr und mehr füllen. Diese Molecüle verhalten sich nun in dem Raume ganz wie ein Gas, und stossen daher in ihrer Bewegung gegen die Wände. Eine dieser Wände wird aber von der Flüssigkeit selbst gebildet, und diese wird, wenn ein Molecül gegen sie stösst, dasselbe im Allgemeinen nicht wieder zurücktreiben, sondern durch die Anziehung, welche die übrigen Molecüle bei der Annäherung sogleich wieder ausüben, festhalten und in sich aufnehmen. Der Gleichgewichtszustand wird also eintreten, wenn so viel Molecüle in dem oberen Raume verbreitet sind, dass durchschnittlich während einer Zeiteinheit eben so viele Molecüle gegen die Flüssigkeitsoberfläche stossen und von dieser festgehalten werden, als andere Molecüle von ihr ausgesandt werden. Der eintretende Gleichgewichtszustand ist demnach nicht ein Ruhezustand, in welchem die Verdampfung aufgehört hat,

---

[1]) Siehe insbesondere die interessante Abhandlung von Pfaundler, „Beiträge zur chemischen Statik“, Pogg. Ann., Bd. 131, S. 55, 1867.

sondern ein Zustand, in welchem fortwährend Verdampfung und Niederschlag stattfindet, die beide gleich stark sind, und sich daher compensiren.

Die Dichtigkeit des Dampfes, welche zu dieser Compensation nöthig ist, hängt davon ab, wie viel Molecüle während der Zeiteinheit von der Flüssigkeitsoberfläche ausgesandt werden, und diese Anzahl wiederum ist offenbar von der Lebhaftigkeit der Bewegung innerhalb der Flüssigkeit, d. h. von ihrer Temperatur, abhängig.

Was vorher von dem Verhalten der Flüssigkeitsoberfläche gegen den darüber befindlichen Dampf gesagt ist, gilt in ähnlicher Weise auch von den übrigen Wänden, welche den mit Dampf gefüllten Raum umgrenzen. Es schlägt sich zuerst etwas Dampf an ihnen nieder, dieser ist dann selbst wieder der Verdampfung unterworfen, und es muss auch hier zuletzt der Zustand eintreten, in welchem Verdampfung und Niederschlag einander gleich sind. Die Menge des auf der Oberfläche condensirten Dampfes, welche dazu nöthig ist, hängt ab von der Dichtigkeit des Dampfes in dem umschlossenen Raume, von der Temperatur des Dampfes und der Wand, und von der Kraft, mit welcher die Dampfmolecüle von der Wand angezogen werden. Das Maximum, welches in dieser Beziehung eintreten kann, besteht darin, dass die Wand ganz von der niedergeschlagenen Flüssigkeit benetzt wird, und nachdem dieses geschehen ist, verhält sich die Wand gerade so, wie die Oberfläche der gleichen Flüssigkeit.

§. 8. Einfluss eines über der Flüssigkeit befindlichen Gases auf die Verdampfung.

Hieraus ergiebt sich auch für die Erscheinung, dass eine andere über der Flüssigkeit befindliche Gasart die Verdampfung an der Oberfläche nicht verhindern, wohl aber bewirken kann, dass das Sieden erst bei einer bestimmten Temperatur eintritt, eine wirklich ausreichende Erklärung, während der früher bei der Besprechung dieser Erscheinung gewöhnlich angeführte Dalton'sche Ausspruch, dass ein mit einer Gasart erfüllter Raum sich für ein anderes Gas wie ein leerer Raum verhalte, nicht eine Erklärung, sondern nur eine veränderte Darstellung der Erscheinung giebt.

Der Druck des Gases auf die Flüssigkeit besteht nur darin, dass bald hier bald dort einzelne Gasmolecüle gegen die Flüssigkeitsoberfläche stossen. Uebrigens aber ist der Raum über der Flüssigkeit, da die Gasmolecüle selbst nur einen sehr kleinen Theil desselben wirklich ausfüllen, als leer und für die Molecüle der Flüssigkeit frei durchdringlich zu betrachten. Im Allgemeinen werden diese erst in verhältnissmässig weiten Entfernungen von der Oberfläche gegen Gasmolecüle stossen, und sich dann zu ihnen verhalten, wie die Molecüle irgend eines anderen beigemischten Gases. Man muss also schliessen, dass die Flüssigkeit auch in den mit Gas erfüllten Raum ihre Molecüle aussendet, und dass die Menge des dadurch dem Gase beigemischten Dampfes auch in diesem Falle so lange wächst, bis durchschnittlich eben so viele Dampfmolecüle gegen die Oberfläche stossen und von ihr aufgenommen werden, als sie selbst aussendet, und die dazu für die Raumeinheit erforderliche Anzahl von Dampfmolecülen ist sehr nahe dieselbe, mag der Raum ausserdem noch ein Gas enthalten oder nicht.

Einen anderen Einfluss übt aber der Druck des Gases auf das Innere der Flüssigkeit aus. Auch hier, oder an den Stellen, wo die Flüssigkeitsmasse von einer Gefässwand begrenzt wird, kann es vorkommen, dass die Molecüle sich mit solcher Kraft von einander werfen, dass für den Augenblick der Zusammenhang der Masse gelöst wird. Der dadurch entstehende kleine leere Raum ist aber von allen Seiten von Massen umgeben, welche den bewegten Molecülen keinen Durchgang verstatten, und er wird sich daher nur dann zu einer Dampfblase vergrössern und als solche erhalten können, wenn fortwährend von den inneren Flüssigkeitswänden so viel Molecüle fortgeschleudert werden, dass der dadurch entstehende innere Dampfdruck dem Drucke, welcher von aussen wirkt und die entstandene Blase wieder zusammenzudrücken sucht, das Gleichgewicht halten kann. Die Expansivkraft des eingeschlossenen Dampfes muss demnach um so grösser sein, je grösser der Druck ist, unter dem die Flüssigkeit steht, und es erklärt sich daraus die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Drucke.

Wenn das über der Flüssigkeit befindliche Gas selbst condensirbar ist und eine Flüssigkeit bildet, welche sich mit der gegebenen Flüssigkeit mischt, so werden natürlich dadurch, dass das Bestreben dieser Stoffe, sich zu mischen, als eine neue Kraft

hinzutritt, die Verhältnisse complicirter. Auf diese Erscheinungen will ich aber hier nicht eingehen.

Aehnlich wie bei flüssigen lässt sich auch bei festen Körpern die Möglichkeit einer Verdampfung einsehen; indessen folgt daraus nicht umgekehrt, dass an der Oberfläche aller Körper eine Verdampfung stattfinden *müsse*. Es ist wohl denkbar, dass die Molecüle eines Körpers so fest unter einander zusammenhängen, dass, so lange die Temperatur des Körpers eine gewisse Grenze nicht überschreitet, selbst die günstigste Combination der verschiedenen Molekularbewegungen nicht fähig ist, den Zusammenhang zu lösen.

§. 9. Wärmeverbrauch und Wärmeerzeugung durch äussere Arbeit.

Wenn ein Körper seinen Zustand in solcher Weise ändert, dass dabei eine positive oder negative Arbeit stattfindet, so muss eine entsprechende Wärmemenge verbraucht oder erzeugt werden. Dieses lässt sich schon aus dem allgemeinen mechanischen Satze von der Aequivalenz von lebendiger Kraft und Arbeit schliessen, welcher hier, indem andere Bewegungen von der Betrachtung ausgeschlossen sind, auf die lebendige Kraft der Molecularbewegungen, also auf die Wärme zu beziehen ist. Es ist aber von Interesse, sich für die verschiedenen Arten von Arbeit den Vorgang zu veranschaulichen.

Wir beginnen mit der *äusseren* Arbeit, und zwar betrachten wir dieselbe zunächst bei einem vollkommenen Gase. Wenn das Gas nach allen Seiten von festen Wänden begrenzt ist, so prallen die gegen eine solche Wand fliegenden Molecüle im Allgemeinen mit derselben Geschwindigkeit von ihr ab, mit der sie herangeflogen sind, so dass ihre lebendige Kraft keine Aenderung erleidet. Wenn aber eine der Wände sich nach Aussen oder nach Innen bewegt, und das Volumen des Gases sich dadurch vergrössert oder verkleinert, so findet diese Unveränderlichkeit der lebendigen Kraft nicht mehr statt. Bewegt sich die Wand nach Aussen, also im Sinne der heranfliegenden Molecüle, so haben diese nach dem Anprallen im Allgemeinen eine geringere Geschwindigkeit als vorher; bewegt die Wand sich dagegen nach Innen, also den heranfliegenden Molecülen entgegen, so ist die

Geschwindigkeit der Letzteren beim Verlassen der Wand grösser als beim Heranfliegen. Im ersteren Falle findet daher eine Verminderung der lebendigen Kraft statt, welche als Wärmeverbrauch zu bezeichnen ist, und im letzteren Falle eine Vermehrung der lebendigen Kraft, welche sich als Wärmeerzeugung zu erkennen giebt.

Dass der Wärmeverbrauch und die Wärmeerzeugung, welche auf diese Weise ihre Erklärung finden, auch ihrer Grösse nach genau der geleisteten oder verbrauchten äusseren Arbeit entsprechen, soll weiterhin noch nachgewiesen werden.

Wenn die Wand sich so langsam bewegt, dass der Druck des Gases gegen die bewegte Wand ebenso gross ist, wie gegen eine ruhende Wand, so kommt bei der Bestimmung der Arbeit die Geschwindigkeit der Wand nicht in Betracht, sondern nur der im Ganzen von ihr zurückgelegte Weg. Ist dagegen die Geschwindigkeit der Wand so gross, dass dadurch eine merkliche Verdichtung oder Verdünnung des Gases in der Nähe der Wand eintritt, so muss man immer den während der Bewegung von dem Gase wirklich ausgeübten Druck in Rechnung bringen.

Wenn zwischen zwei Gefässen, welche mit Gas von verschiedener Dichtigkeit gefüllt sind, oder von denen das eine anfangs leer ist, ein Ueberströmen stattfindet, so wird dabei im Ganzen genommen keine Arbeit gethan, und es kann daher auch keine Aenderung der im Ganzen vorhandenen Wärmemenge eintreten. Damit ist aber nicht gesagt, dass nicht in jedem der beiden Gefässe für sich eine Aenderung der Wärmemenge stattfinden könne, denn eine Gasmasse, deren Molecüle Bewegungen haben, unter denen eine bestimmte Richtung vorwaltet, verhält sich zu angrenzenden Gasmassen ähnlich wie eine bewegte Wand, und wenn die bewegte Gasmasse gegen ruhende Wände stösst, so kommt dabei ebenso viel, wie die der ganzen Masse gemeinsame fortschreitende Bewegung an lebendiger Kraft verliert, als Wärmebewegung zum Vorschein.

Ebenso wie bei den Volumenänderungen gasförmiger Körper, muss man auch in anderen Fällen die äussere Arbeit in Betracht ziehen, z. B. die Arbeit, welche bei der Verdampfung einer Flüssigkeit darauf verwandt wird, dass der Dampf sich bei seiner Entstehung durch Zurückdrängen des äusseren Widerstandes Raum schaffen muss. Bei festen und flüssigen Körpern, welche nur geringe Volumenänderungen erleiden, ist meistens auch die äussere

Arbeit gering, indessen kommen auch hier Fälle vor, in welchen ihr Einfluss erheblich wird.

§. 10. Wärmeverbrauch und Wärmeerzeugung durch innere Arbeit.

In gleicher Weise, wie die äussere Arbeit, giebt auch die innere Arbeit zu Wärmeverbrauch und Wärmeerzeugung Veranlassung, welche zum Theil noch viel bedeutender sind, als die durch die äussere Arbeit veranlassten.

Wenn die Molecüle eines Körpers, oder auch die Bestandtheile, aus denen die Molecüle noch zusammengesetzt sind, ihre Lage zu einander ändern, so kann dieses entweder in dem Sinne geschehen, in welchem die den Molecülen innewohnenden Kräfte sie zu bewegen suchen, oder im entgegengesetzten Sinne. Im ersteren Falle wird den Molecülen oder ihren Bestandtheilen während des Ueberganges aus der einen Lage in die andere von den Kräften eine gewisse Geschwindigkeit mitgetheilt, deren lebendige Kraft sich sogleich in Wärme verwandelt; im letzteren Falle ist es, sofern wir von fremden aussergewöhnlichen Kräften für jetzt absehen, die Wärme, durch welche die Molecüle oder ihre Bestandtheile sich in Richtungen bewegen, die den inneren Kräften entgegengesetzt sind, und die Verzögerung, welche die Molecüle dabei durch die entgegenwirkenden Kräfte erleiden, kommt als Verminderung der Wärmebewegung zum Vorschein.

Wenn feste und flüssige Körper sich durch die Wirkung der Wärme ausdehnen, so ist dabei, wie schon gesagt, die äussere Arbeit der Regel nach gering, während die innere Arbeit einen bedeutenden Werth annehmen kann. Bei gasförmigen Körpern ist das Verhältniss dagegen umgekehrt. Bei diesen ist die gegenseitige Anziehung der Molecüle, wegen ihrer viel weiteren Entfernung von einander, sehr gering, und es kann daher bei noch weiterer Ausdehnung auch nur eine sehr geringe innere Arbeit geleistet werden. Dieses ist um so mehr der Fall, je weiter das Gas von seinem Condensationspuncte entfernt ist, und je mehr sich daher sein Zustand dem vollkommenen Gaszustande genähert hat, in welchem man die bei der Ausdehnung geleistete innere Arbeit als Null betrachten kann.

Beim Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand entfernen sich die Molecüle zwar nicht aus den Sphären ihrer gegenseitigen Einwirkung, aber sie gehen der obigen Annahme nach aus einer bestimmten, den Molecularkräften angemessenen Lage in andere unregelmässige Lagen über, wobei die Kräfte, welche sie in jener Lage zu erhalten suchen, überwunden werden müssen.

Bei der Verdampfung findet die vollständige Trennung einzelner Molecüle von der übrigen Masse statt, was offenbar wiederum die Ueberwindung entgegenwirkender Kräfte nöthig macht.

In noch weit höherem Grade, als bei den Aenderungen der Aggregatzustände, findet Arbeitsverbrauch und Arbeitsleistung bei der Entstehung chemischer Verbindungen und bei chemischen Zersetzungen statt, und dementsprechend sind auch die bei der Entstehung von Verbindungen erzeugten und bei Zersetzungen verbrauchten Wärmemengen viel grösser, als die entsprechenden Wärmemengen bei Aenderungen der Aggregatzustände.

§. 11. Volumenverhältnisse zusammengesetzter Gase.

Endlich möge noch eine Erscheinung zur Sprache gebracht werden, deren Erklärung von besonderer Wichtigkeit ist, nämlich die bei gasförmigen Körpern stattfindende Beziehung zwischen *dem specifischen Gewichte und dem Moleculargewichte*, oder zwischen *dem Volumen und der Molecularzahl.*

In §. 4 wurde als Ergebniss der kinetischen Gastheorie angeführt, dass der Druck, welchen ein Gas auf die Flächeneinheit seiner Umhüllung ausübt, einerseits der Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Molecüle, und andererseits der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der einzelnen Molecüle proportional sein muss. Es fragt sich nun, ob und in welcher Weise dieser Satz zur Erklärung der oben genannten Beziehung führen kann.

Wir wollen zunächst nur zusammengesetzte Gase unter einander vergleichen.

Als Beispiel für die Betrachtung mögen zwei Verbindungen zwischen Sauerstoff und Stickstoff gewählt werden, nämlich die Verbindung von einem Volumen Sauerstoff und einem Volumen

Stickstoff zu Stickstoffoxyd, und von einem Volumen Sauerstoff mit zwei Volumen Stickstoff zu Stickstoffoxydul, welche Verbindungen bekanntlich gleichen Raum einnehmen. Macht man nun die durch ihre Einfachheit wahrscheinlichste Voraussetzung, dass die Atomzahlen in den Molecülen beider Verbindungen den Volumenzahlen der zu den Verbindungen zusammengetretenen einfachen Gase entsprechen, dass also ein Molecül Stickstoffoxyd aus einem Atom Sauerstoff und einem Atom Stickstoff, und ein Molecül Stickstoffoxydul aus einem Atom Sauerstoff und zwei Atomen Stickstoff besteht, so folgt, dass gleiche Räume beider Verbindungen gleich viel Molecüle enthalten. Da nun auch der Druck beider Gase gleich ist, so müssen wir aus dem oben erwähnten Satze der kinetischen Gastheorie schliessen, dass die einzelnen Molecüle beider Gase, obwohl die einen aus zwei Atomen und die anderen aus drei Atomen bestehen, *gleiche lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung* haben.

Zu demselben Schlusse kommt man bei den meisten anderen zusammengesetzten Gasen, und in den Fällen, welche sich dieser Regel nicht fügen, scheint es mir nicht unmöglich, die Abweichungen darauf zurückzuführen, dass entweder das betreffende Gas bei der Bestimmung seines Volumens noch nicht weit genug von seinem Condensationspuncte entfernt war, oder dass die bisher gebräuchliche chemische Formel die Art, wie die Atome zu Molecülen verbunden sind, nicht richtig darstellt.

§. 12. Volumenverhältnisse einfacher Gase und allgemeines Gesetz.

Vergleicht man nun aber die zusammengesetzten Gase mit den einfachen, aus denen sie entstanden sind, so stösst man auf eine eigenthümliche Schwierigkeit. Auf den ersten Blick würde man geneigt sein, anzunehmen, dass bei einfachen Gasen jedes Atom seine Bewegungen für sich allein mache, oder mit anderen Worten, dass die Molecüle der einfachen Gase aus je einem Atome bestehen. Wenn man diese Annahme mit dem Satze, dass gleiche Räume verschiedener Gase gleich viel Molecüle enthalten, in Verbindung brächte, so würde man zu dem Schlusse gelangen, dass, wenn ein Volumen eines einfachen Gases sich mit einem oder mehreren Volumen eines anderen einfachen Gases verbände,

die Verbindung wieder nur Ein Volumen einnehmen müsste, während in der Wirklichkeit gewöhnlich die Verbindung zwei Volumen einnimmt.

Indem ich nach einem Erklärungsgrunde für diese merkwürdige Erscheinung, und überhaupt nach einem gemeinsamen Gesetze für die Volumenverhältnisse der Gase suchte, bin ich endlich bei folgender Ansicht als der wahrscheinlichsten stehen geblieben, welche ich dem wissenschaftlichen Publicum wenigstens als eine Hypothese, die der weiteren Prüfung werth ist, glaube vorlegen zu dürfen.

Ich nehme an, dass die Kraft, welche die Entstehung chemischer Verbindungen verursacht, und welche wahrscheinlich in einer Art von Polarität der Atome besteht, auch schon in den einfachen Stoffen wirksam ist, und *dass auch in diesen mehrere Atome zu einem Molecüle verbunden sind.*

Der einfachste und daher wahrscheinlichste Fall einer solchen Verbindung würde der sein, dass zwei Atome ein Molecül bilden, und dieser Fall liefert die Erklärung jener Volumenverhältnisse, welche vorher als von der Regel abweichend angeführt wurden.

Es mögen z. B. gleiche Volumen Sauerstoff und Stickstoff gegeben sein. Bilden diese Gase eine Mischung, so ist darin eine gewisse Anzahl von Molecülen enthalten, welche entweder aus zwei Atomen Sauerstoff oder aus zwei Atomen Stickstoff bestehen. Denkt man sich nun, dass die Mischung in eine chemische Verbindung übergeht, so enthält diese eben so viele Molecüle, welche nur anders zusammengesetzt sind, indem jedes aus einem Atom Sauerstoff und einem Atom Stickstoff gebildet ist. Es ist also kein Grund zu einer Volumenänderung vorhanden. Sind dagegen ein Volumen Sauerstoff und zwei Volumen Stickstoff gegeben, so besteht in der Mischung jedes Molecül aus zwei Atomen und in der Verbindung jedes Molecül aus drei Atomen. Die Anzahl der Molecüle hat also durch das Eintreten der chemischen Verbindung im Verhältniss von 3:2 abgenommen, und in demselben Verhältniss musste sich daher auch das Volumen verringern.

Es giebt bekanntlich einige einfache Stoffe, welche im gasförmigen Zustande nicht dasjenige Volumen einnehmen, welches man nach ihrem Atomgewichte und nach dem Volumen ihrer Verbindungen erwarten sollte, sondern ein anderes in den meisten Fällen kleineres, welches zu jenem in einem einfachen Verhältnisse steht. Eine speciellere Betrachtung dieser Stoffe würde

hier um so weniger an ihrem Orte sein, als zwei derselben, Schwefel und Phosphor, auch in anderer Beziehung, durch die Mannichfaltigkeit der Zustände, welche sie annehmen können, ein so auffälliges Verhalten zeigen, dafs man wohl von der Chemie noch besondere Aufschlüsse über diese Körper erwarten darf, welche dann zugleich mit den anderen Unregelmässigkeiten vielleicht auch diejenigen des Dampfvolumens erklären. Indessen möchte ich doch an einen Umstand erinnern, der möglicher Weise in einigen Fällen zur Erklärung beitragen kann, nämlich den, dass die obige Annahme, dass die Molecüle der einfachen Stoffe aus je zwei Atomen bestehen, zwar die einfachste, aber nicht die einzig mögliche ist [1]).

Vergleicht man alle Fälle von einfachen und zusammengesetzten Gasen unter einander, so ist es nicht zu erwarten, dass man überall sogleich eine vollkommene Uebereinstimmung finde; aber ich glaube, dass man bei der Unsicherheit, welche über die innere Constitution mancher Körper, besonders solcher von complicirter chemischer Zusammensetzung, noch herrscht, kein zu grosses Gewicht auf einzelne Ausnahmefälle legen darf, und ich halte es für wahrscheinlich, dass mit Hülfe der über die Molecüle der einfachen Stoffe gemachten Hypothese sämmtliche Volumenverhältnisse der Gase sich auf den Satz zurückführen lassen, *dass die einzelnen Molecüle aller Gase in Bezug auf ihre fortschreitende Bewegung gleiche lebendige Kraft haben.*

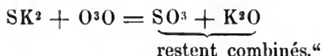
Als meine Abhandlung über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen, aus welcher die vorstehende Erklärung wörtlich entnommen ist, in Pogg. Ann. von 1857 erschienen war, wurde zu einem in den Ann. de chim. et de phys. erschienenen Auszuge dieser Abhandlung und zu der in den Archives des sciences phys. et nat. erschienenen Uebersetzung derselben an dieser Stelle von den Herren Verdet und Marignac Anmerkungen hinzugefügt, worin erwähnt wird, dass auch Dumas, Laurent und Gerhardt schon die Ansicht ausgesprochen haben, *dass die Molecüle der einfachen Gase aus mehreren Atomen be-*

---

[1]) Beim Schwefel ist bekanntlich von Ste.-Claire Deville und Troost im Jahre 1859 die Beobachtung gemacht, dass die Unregelmässigkeit seines Dampfvolumens auf gewisse Temperaturgrenzen beschränkt ist und bei sehr hohen Temperaturen nicht stattfindet, was sich dem Obigen nach aus einem durch die Wärme bewirkten Zerfallen complicirterer Molecüle in einfachere erklären lässt.

stehen. Es war mir natürlich sehr angenehm, auf diesen mir bis dahin unbekannten Umstand aufmerksam gemacht zu werden, und die beiden oben genannten Herren sind dann auch so gütig gewesen, mir die Stellen, wo sich Aeusserungen der Art befinden, näher zu bezeichnen. Ich habe daraus ersehen, dass die bestimmtesten dahin gehenden Aussprüche sich bei Gerhardt (im vierten Bande seiner organischen Chemie) finden, welcher aus ganz anderen, rein chemischen Gründen zu der Ansicht gelangt ist, dass man freien Wasserstoff als Wasserstoffhydrür (H,H) und freies Chlor als Chlorchlorür (Cl, Cl) betrachten müsse (§§. 2451 und 2457 jenes Werkes). Ein solches Zusammentreffen der aus verschiedenen Betrachtungen hervorgegangenen Resultate ist um so erfreulicher, je schwieriger und dunkler der betreffende Gegenstand noch ist.

Ueber die Zusammensetzung der Sauerstoffmolecüle spricht sich Gerhardt weniger bestimmt aus. Die Stelle, welche am speciellsten darauf eingeht, befindet sich im §. 2452. Nachdem hier gesagt ist, der Process, wenn Schwefelkalium sich beim Rösten in schwefelsaures Kali verwandelt, sei als eine doppelte Zersetzung zwischen Sauerstoff und Schwefelkalium zu betrachten, heisst es weiter: „La molécule de l'oxygène libre étant composée de plusieurs atomes (de deux au moins), il se forme, par double décomposition de l'acide sulfurique anhydre et de l'oxyde de potassium; mais ces deux produits demeurent unis, et peuvent ultérieurement être séparés, comme dans le cas de la liqueur des Hollandais:



$$SK^2 + O^3O = \underbrace{SO^3 + K^2O}_{\text{restent combinés.“}}$$

In dieser chemischen Gleichung soll offenbar die Formel O^3O das vorher erwähnte, aus mehreren Atomen bestehende Molecül des freien Sauerstoffs darstellen. An einer anderen Stelle (in §. 2457), wo der Sauerstoff nur ganz kurz neben anderen Stoffen erwähnt ist, kommt für den freien Sauerstoff die Formel OO vor, ohne dass für die Verschiedenheit dieser Formel von der kurz vorher aufgestellten ein Grund ausgeführt wird. Es scheint hiernach, als ob Gerhardt über die Constitution der Molecüle des freien Sauerstoffes zweifelhaft gewesen sei. Auch bei den anderen betreffenden Autoren finde ich über die Anzahl der Atome, welche in einem Sauerstoffmolecüle enthalten

sein sollen, keine bestimmten Angaben. In meiner Theorie dagegen ist für die Molecüle des gewöhnlichen Sauerstoffs bestimmt angenommen, dass sie aus je *zwei* Atomen bestehen, worauf ich um so mehr Gewicht legen muss, als diese Annahme den Ausgangspunkt meiner weiter unten folgenden Erklärung des Ozon bildet.

Noch unbestimmter, als die Angaben der oben erwähnten Autoren, sind die Aeusserungen, welche sich in einigen älteren Abhandlungen von Avogadro[1]) befinden, welche zur Zeit jener Erörterungen so sehr in Vergessenheit gerathen waren, dass in dem 1863 erschienenen Biographischen Handwörterbuch von Poggendorff nicht einmal der Name Avogadro vorkommt, und welche erst, nachdem die Volumenverhältnisse der Gase von anderen Gesichtspuncten aus beleuchtet waren, wieder beachtet wurden. In diesen Abhandlungen ist auch schon davon die Rede, dass die Molecüle der einfachen Gase zerlegbar seien, aber die Anzahl ihrer trennbaren Theile ist dort meistens unbestimmt gelassen, und wo beispielsweise eine Zahl genannt wird, ist es gewöhnlich die Zahl *vier*, was damit zusammenhängt, dass damals in einer von Ampère veröffentlichten Abhandlung über die Krystallisation die Ansicht ausgesprochen war, das Molecül eines einfachen Stoffes bestehe im Allgemeinen aus vier Partikeln einfachster Art, welche die Eckpuncte eines regulären Tetraëders einnehmen.

Was die Volumenverhältnisse der bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke genommenen Gase im Allgemeinen anbetrifft, so hat Avogadro sie durch den Satz ausgedrückt, *dass in gleichen Volumen verschiedener Gase gleich viele Molecüle enthalten sind*, während ich den Satz ausgesprochen habe, *dass die Molecüle verschiedener Gase gleiche lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung haben.* Beide Sätze führen zu denselben Volumenzahlen, unterscheiden sich aber dadurch von einander, dass der Avogadro'sche Satz die Beziehung zwischen Volumen und Molecülzahl einfach als Thatsache hinstellt, während der meinige auch den mechanischen Grund dieser Beziehung erkennen lässt.

---

[1]) Journal de physique par de Lamethérie, Juli 1811 und Februar 1814, und Memorie della R. Accademia delle scienze di Torino T. XXVI, 1821, p. 1 und 440.

§. 13. Mathematische Bestimmung der Expansivkraft.

In §. 4 wurde von der Expansivkraft der Gase eine Erklärung gegeben, bei der es sich nur darum handelte, die Entstehung derselben und ihre Abhängigkeit von den Umständen, unter denen die Gase sich befinden, anschaulich zu machen. Es muss nun aber auch noch der mathematische Ausdruck für die Grösse der Expansivkraft abgeleitet werden.

Dabei wollen wir, wie es dort geschehen und motivirt ist, annehmen, dass das Abprallen der Molecüle von einer festen Wand nach denselben Gesetzen, wie das Abprallen elastischer Kugeln, stattfinde.

Ferner wollen wir voraussetzen, dass wir es mit einem *vollkommenen* Gase zu thun haben, dass also 1) die Molecüle hinlänglich klein seien, um ihr Volumen gegen das von dem Gase im Ganzen eingenommene Volumen vernachlässigen zu können, und 2) die Molecüle nur in unmittelbarer Nähe Kräfte auf einander ausüben. Die Erfüllung dieser letzteren Bedingung hat zugleich die Erfüllung der dritten in §. 5 angeführten Bedingung zur Folge, dass die Zeit eines Stosses gegen die Zeit der Bewegung zwischen zwei Stössen verschwindend klein sei. Unter diesen Voraussetzungen können wir uns die Molecüle durch elastische Massenpuncte ersetzt denken.

Endlich wollen wir noch eine vereinfachende Annahme in Bezug auf die Geschwindigkeiten der Molecüle machen. In der Wirklichkeit finden zwischen den Geschwindigkeiten der einzelnen Molecüle sehr grosse, mit jedem Stosse wechselnde Verschiedenheiten statt. Bei der Betrachtung aber können wir allen Molecülen eine gewisse mittlere Geschwindigkeit zuschreiben. Diese muss aber, wie aus der nachfolgenden, den Druck darstellenden Formel ersichtlich sein wird, nicht so gewählt werden, dass sie das arithmetische Mittel aus allen einzelnen Geschwindigkeiten ist, sondern so, dass ihr Quadrat das arithmetische Mittel aus den Quadraten aller einzelnen Geschwindigkeiten ist, oder, mit anderen Worten, dass man aus ihr für die lebendige Kraft aller Molecüle denselben Werth erhält, wie aus den wirklich stattfindenden Geschwindigkeiten.

Um nun den Druck, welchen das Gas auf die umhüllende Wand ausübt, zu bestimmen, wollen wir uns eine Flächeneinheit

der Wand als eben vorstellen, und dann unsere Aufmerksamkeit auf eine an diese Flächeneinheit grenzende, unendlich dünne Schicht des Gasvolumens richten, deren überall gleiche Dicke mit dx bezeichnet werden möge.

Das Volumen dieser Schicht wird, da ihre Grundfläche gleich einer Flächeneinheit ist, ebenfalls einfach durch dx dargestellt, und daraus folgt, dass die Anzahl der gleichzeitig in der Schicht vorhandenen Molecüle gleich $N dx$ ist, wenn N die Anzahl der in der Volumeneinheit des Gases befindlichen Molecüle bedeutet. Diese Ndx Molecüle bewegen sich nach allen möglichen Richtungen, so dass jede Richtung ebenso wahrscheinlich ist, wie die übrigen. Demnach verhält sich die Anzahl derjenigen Molecüle, deren Bewegungsrichtungen mit der auf der Wandfläche nach aussen hin errichteten Normale Winkel bilden, die zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegen, zu der ganzen Anzahl aller in der Schicht vorhandenen Molecüle, wie die dem Winkelintervall von ϑ bis $\vartheta + d\vartheta$ entsprechende Kugelzone zur ganzen Kugeloberfläche, also wie $2\pi \sin\vartheta\, d\vartheta : 4\pi$. Wir erhalten also, wenn wir die betreffende Anzahl mit P bezeichnen, die Gleichung:

$$P = \frac{2\pi \sin\vartheta\, d\vartheta}{4\pi} N dx = \frac{1}{2} N \sin\vartheta\, d\vartheta\, dx.$$

Der hierin vorkommende Winkel ϑ kann jeden Werth zwischen 0 und π haben, und zwar ist er kleiner oder grösser als $\frac{\pi}{2}$, je nachdem das betreffende Molecül sich zur Wand hin oder von der Wand fort bewegt. Da aber bei der von uns beabsichtigten Bestimmung nur solche Molecüle, die zur Wand hin gehen, in Betracht kommen, so haben wir es dabei nur mit Werthen unter $\frac{\pi}{2}$ zu thun.

Der Weg, den ein unter dem Winkel ϑ die Schicht durchfliegendes Molecül in der Schicht zurückzulegen hat, um bis zur Wand zu gelangen, ist gleich $\frac{dx}{\cos\vartheta}$. Bezeichnen wir ferner die Geschwindigkeit des Molecüls mit u, und die Zeit, welche es zum Durchfliegen der Schicht gebraucht, mit τ, so erhalten wir zur Bestimmung der letzteren Grösse die Gleichung:

$$\tau = \frac{dx}{u \cdot \cos\vartheta}.$$

Wenn nun von solchen Molecülen, deren jedes die Zeit τ zum Durchfliegen der Schicht gebraucht, stets die Anzahl P in der Schicht vorhanden ist, so lässt sich daraus leicht auch ableiten, eine wie grosse Anzahl solcher Molecüle während der Zeiteinheit die Schicht durchfliegt und somit die Wand trifft, welche Anzahl mit Q bezeichnet werden möge. Wenn $\tau = 1$ wäre, so würde $Q = P$ sein; wenn aber τ einen von 1 verschiedenen Werth hat, so muss sich Q zu P verhalten, wie 1 zu τ, und es ist daher zur Bestimmung von Q die Gleichung

$$Q = \frac{P}{\tau}$$

zu bilden. Setzen wir hierin für P und τ die oben gegebenen Werthe ein, so kommt:

$$Q = \frac{1}{2}\, N \sin\vartheta\, d\vartheta\, dx\, \frac{u \cos\vartheta}{dx},$$

oder vereinfacht:

$$Q = \frac{1}{2}\, N u \cos\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta.$$

Jedem dieser Molecüle wird durch die Kraft, welche es während der Stosszeit von der Wand erleidet, die zur Wand senkrechte Componente seiner Geschwindigkeit, deren Grösse $u \cos\vartheta$ ist, entzogen, und dann eine ebenso grosse Geschwindigkeitscomponente nach der entgegengesetzten Seite wieder mitgetheilt, oder, was auf dasselbe hinauskommt, es wird ihm die Geschwindigkeit $2 u \cos\vartheta$ nach der negativen Normalrichtung mitgetheilt.

Wenn die Masse m des Molecüls mit in Betracht gezogen wird, so kann man das Vorige auch dahin ausdrücken, dass dem Molecül während des Stosses die *Bewegungsgrösse* $2 m u \cos\vartheta$ nach der negativen Normalrichtung mitgetheilt wird. Da nun aber die zwischen der Wand und dem Molecül während des Stosses ausgeübten Kräfte wechselseitige sind, die mit gleicher Stärke nach entgegengesetzten Richtungen wirken, so kann man auch umgekehrt sagen, *dass die Wand durch den Stoss die Bewegungsgrösse* $2 m u \cos\vartheta$ *nach der positiven Normalrichtung erhält.*

Indem man dieses Resultat auf die ganze Anzahl Q von Stössen ausdehnt, gelangt man für die von ihnen zusammen auf

die Wand übertragene positive Bewegungsgrösse zu dem Ausdrucke:

$$Q \,.\, 2\, m\, u \cos\vartheta,$$

welcher durch Anwendung des obigen Werthes von Q übergeht in:

$$\frac{1}{2} N u \cos\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta \,.\, 2\, m\, u \cos\vartheta = N m u^2 \cos^2\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta.$$

Dieser Ausdruck bezieht sich nur auf diejenigen Molecüle, deren Bewegungsrichtungen mit der Normale Winkel bilden, welche zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegen. Um aus ihm die ganze Bewegungsgrösse abzuleiten, welche alle in beliebigen Richtungen gegen die Flächeneinheit der Wand fliegenden Molecüle ihr während der Zeiteinheit mittheilen, muss man ihn nach ϑ von 0 bis $\frac{\pi}{2}$ integriren, und da diese Bewegungsgrösse den von dem Gase auf die Wand ausgeübten Druck darstellt, so erhält man zur Bestimmung des Druckes, welcher mit p bezeichnet werden möge, die Gleichung:

$$p = N m u^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta,$$

oder nach Ausführung der Integration:

$$p = \frac{N m u^2}{3}. \tag{1}$$

Anstatt uns, wie es im Vorigen geschehen ist, eine Flächeneinheit der Wand als eben vorzustellen, und dann den auf diese Flächeneinheit ausgeübten Druck zu bestimmen, können wir natürlich auch die Gestalt der Wand unbestimmt lassen, und dann unsere Betrachtung auf ein Flächenelement $d\omega$ derselben beschränken. Bezeichnen wir den auf dieses ausgeübten Druck mit $p \,.\, d\omega$, so erhalten wir für p denselben Ausdruck, wie vorher.

Der Umstand, dass in diesem Ausdrucke die Geschwindigkeit quadratisch als Factor vorkommt, ist es, um dessentwillen die für alle Molecüle angenommene gemeinsame Geschwindigkeit u aus den in der Wirklichkeit stattfindenden verschiedenen Geschwindigkeiten in der Weise abgeleitet werden muss, wie es im Anfang dieses Paragraphen festgesetzt wurde.

§. 14. Verhalten der Molecüle zu einer bewegten Wand.

Bei den vorstehenden Betrachtungen wurde vorausgesetzt, dass die Wand, gegen welche die Molecüle stossen, in Ruhe sei. In diesem Falle leistet der von den Molecülen auf die Wand ausgeübte Druck keine Arbeit. Da ferner in diesem Falle die Molecüle im Allgemeinen mit derselben Geschwindigkeit von der Wand zurückgeworfen werden, mit der sie heranfliegen, so erleidet die lebendige Kraft der Molecüle durch die Stösse keine Aenderung.

Nun wollen wir annehmen, die Wand sei in Bewegung, und zwar wollen wir, da eine der Wandfläche parallele Bewegung an den bisherigen Resultaten nichts ändern würde, dem zur Betrachtung ausgewählten, als sehr klein vorausgesetzten Flächenstücke eine Bewegung zuschreiben, welche der auf dem Flächenstücke errichteten Normale parallel ist. Die Geschwindigkeit dieser Bewegung möge mit w bezeichnet und als positiv oder negativ gerechnet werden, je nachdem das Wandstück sich von Innen nach Aussen, oder von Aussen nach Innen bewegt.

Gegen dieses Wandstück denken wir uns ein Molecül fliegend, welches die Geschwindigkeit u habe, und dessen Bewegungsrichtung mit der nach Aussen gehenden Normale den Winkel ϑ bilde. Es soll nun bestimmt werden, welche Aenderung die Bewegung dieses Molecüls durch den Stoss erleidet, wobei, wie im Obigen, vorausgesetzt werden soll, dass der Stoss in solcher Weise vor sich gehe, wie bei einer gegen die Wand fliegenden elastischen Kugel.

Um die gegenseitige Einwirkung zwischen der Wand und dem Molecül zu bestimmen, zerlegen wir die Geschwindigkeit des Molecüls in die beiden Componenten parallel und senkrecht zur Wand, welche durch $u \sin \vartheta$ und $u \cos \vartheta$ dargestellt werden. Die erstere ändert sich durch den Stoss nicht; die letztere dagegen erleidet folgende Aenderungen. Zuerst drückt sich das Molecül so lange gegen die Wand, bis die senkrechte Componente seiner Geschwindigkeit durch die von der Wand ausgeübte Gegenkraft zum Werthe w herabgebracht, also um die Grösse $u \cos \vartheta - w$ vermindert ist, und dann wird dem Molecül während seiner Trennung von der Wand noch einmal die normale Ge-

schwindigkeitscomponente $-(u\cos\vartheta - w)$ mitgetheilt. Im Ganzen empfängt das Molecül also durch den Stoss die normale Geschwindigkeitscomponente $-2(u\cos\vartheta - w)$, und man erhält daher für die normale Geschwindigkeitscomponente, welche es nach dem Stosse besitzt, folgenden Ausdruck:

$$u\cos\vartheta - 2(u\cos\vartheta - w) = -u\cos\vartheta + 2w.$$

Hieraus lässt sich nun leicht die lebendige Kraft, welche das Molecül nach dem Stosse besitzt, bestimmen. Dieselbe ist nämlich:

$$\frac{m}{2}[(u\sin\vartheta)^2 + (-u\cos\vartheta + 2w)^2]$$

oder zusammengezogen:

$$\frac{m}{2}(u^2 - 4wu\cos\vartheta + 4w^2).$$

Der Stoss hat also bewirkt, dass die lebendige Kraft des Molecüls, welche ursprünglich $\frac{m}{2}u^2$ war, um die Grösse

$$-2mw(u\cos\vartheta - w)$$

zugenommen hat. Bei der Beurtheilung dieser Formel ist zu beachten, dass die Differenz $u\cos\vartheta - w$ nur positiv sein kann, weil Molecüle, bei denen die senkrechte Geschwindigkeitscomponente $u\cos\vartheta$ kleiner als w ist, das betreffende Flächenstück überhaupt nicht treffen können. Demnach ist der Werth der Formel negativ oder positiv, je nachdem w positiv oder negativ ist, d. h. wenn die Wand sich nach Aussen bewegt, findet eine Abnahme, und wenn die Wand sich nach Innen bewegt, eine Zunahme der lebendigen Kraft der gegen sie stossenden Molecüle statt.

Es möge nun weiter die *Arbeit* bestimmt werden, welche der von dem Molecül während des Stosses auf die Wand ausgeübte Druck leistet.

Wie schon oben gesagt wurde, wird dem Molecül während des Stosses die Geschwindigkeitscomponente $2(u\cos\vartheta - w)$ nach der negativen Normalrichtung mitgetheilt. Die dieser Geschwindigkeit entsprechende Bewegungsgrösse ist $2m(u\cos\vartheta - w)$. Wenn nun das Molecül durch die zwischen ihm und der Wand stattfindende Wechselwirkung diese Bewegungsgrösse nach der

negativen Normalrichtung erhält, so erhält die Wand gleichzeitig dieselbe Bewegungsgrösse nach der positiven Normalrichtung. Der diese Bewegungsgrösse hervorbringende Druck, welchen das Molecül während des Stosses auf die Wand ausübt, ist sehr veränderlich, indem er zuerst von Null bis zu einem Maximumwerthe zunimmt und dann wieder bis Null abnimmt. Man kann aber den Mittelwerth dieses Druckes während der betreffenden Zeit erhalten, wenn man die im Ganzen von ihm hervorgebrachte Bewegungsgrösse durch die Zeit dividirt. Bezeichnen wir daher die sehr kurze Zeit von dem Beginn der gegenseitigen Einwirkung zwischen Molecül und Wand bis zu ihrem Ende, welche wir die *Stosszeit* nennen, mit τ, so ist der während der Stosszeit von dem Molecül auf die Wand ausgeübte *mittlere Druck* gleich

$$\frac{2m}{\tau}(u \cos \vartheta - w).$$

Dieser mittlere Druck muss zur Bestimmung der Arbeit mit dem von der Wand während der Zeit τ zurückgelegten Wege $w\tau$ multiplicirt werden. Wir erhalten also für die gesuchte Arbeit den Ausdruck:

$$\frac{2m}{\tau}(u \cos \vartheta - w) w \tau = 2 m w (u \cos \vartheta - w).$$

Aus der Vergleichung dieses Ausdruckes mit dem für die Zunahme der lebendigen Kraft des Molecüls gefundenen Ausdrucke ergiebt sich, dass beide dem absoluten Werthe nach gleich, aber dem Vorzeichen nach entgegengesetzt sind, wie es nach dem Satze von der Aequivalenz von lebendiger Kraft und Arbeit auch sein muss.

Dasselbe, was hier für einen einzelnen Stoss festgesetzt ist, gilt auch für alle Stösse, welche das betrachtete Wandstück während der Zeiteinheit erleidet. Wir können daher, wenn wir die auf alle Stösse bezüglichen Grössen aus den auf einen Stoss bezüglichen durch Vorsetzung des Summenzeichens ableiten, die während der Zeiteinheit an dem Wandstücke geleistete Arbeit und die gleichzeitig eingetretene Veränderung der lebendigen Kraft der gegen das Wandstück geflogenen Molecüle durch folgende Ausdrücke darstellen, in welchen der Factor w, weil er für alle Stösse gleich ist, ausserhalb der Summenzeichen gesetzt ist:

$$w \sum 2m(u \cos \vartheta - w) \quad \text{und} \quad - w \sum 2m(u \cos \vartheta - w).$$

Die in diesen Ausdrücken vorkommende Summe bedeutet die während der Zeiteinheit dem Wandstücke mitgetheilte Bewegungsgrösse, welche gleichbedeutend mit dem auf das Wandstück ausgeübten Drucke ist. Bezeichnen wir also den auf die Flächeneinheit bezüglichen Druck mit p und die Grösse des Wandstückes mit α, so können wir setzen:

$$\sum 2\,m(u\cos\vartheta - w) = p\,\alpha,$$

wodurch die vorigen Ausdrücke übergehen in:

$$w\,p\,\alpha \quad \text{und} \quad -\,w\,p\,\alpha.$$

Wenn die Geschwindigkeit w der Wand gegen die Geschwindigkeit u der Molecüle sehr klein ist, so ist der Druck, welchen die bewegte Wand von den Molecülen erleidet, mit demjenigen, welchen die ruhende Wand erleiden würde, als gleich anzusehen. Wenn dagegen die Geschwindigkeit w einen gegen u in Betracht kommenden Werth hat, so muss auch die durch die Bewegung der Wand bedingte Aenderung des Druckes berücksichtigt werden, welche im negativen oder positiven Sinne stattfindet, je nachdem w positiv oder negativ ist, d. h. je nachdem das Wandstück sich nach Aussen oder nach Innen bewegt.

Unter allen Umständen aber bleibt bei richtiger Bestimmung des wirklich stattfindenden Druckes der Satz bestehen, *dass die geleistete Arbeit gleich der Abnahme der lebendigen Kraft der Molecüle ist.*

§. 15. Lebendige Kraft und Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung der Molecüle.

Wir kehren nun wieder zu dem Beharrungszustande des Gases zurück und richten unser Augenmerk auf die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung aller in ihm vorhandenen Molecüle.

Unter (1) wurde zur Bestimmung des Druckes p folgende Gleichung gegeben:

$$p = \frac{N.m\,u^2}{3},$$

worin N die Anzahl der in der Raumeinheit enthaltenen Molecüle bedeutet. Schreibt man diese Gleichung in der Form:

$$(2)\qquad \frac{N m u^2}{2} = \frac{3}{2} p,$$

so stellt die linke Seite die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der in der Raumeinheit enthaltenen Molecüle dar.

Will man statt der Gasmenge, welche eine Raumeinheit erfüllt, eine beliebig gegebene Gasmenge, welche das Volumen v einnimmt, betrachten, und bezeichnet man die Anzahl der Molecüle dieser Gasmenge mit n, so ist

$$N = \frac{n}{v},$$

wodurch die Gleichung (1) übergeht in:

$$(3)\qquad p = \frac{n m u^2}{3 v},$$

welche sich auch schreiben lässt:

$$(4)\qquad \frac{n m u^2}{2} = \frac{3}{2} p v,$$

worin die linke Seite wieder die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle der gegebenen Gasmenge bedeutet.

Da nun nach dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze, wenn die absolute Temperatur mit T bezeichnet wird,

$$p v = \frac{p_0 v_0}{T_0} T$$

ist, worin p_0 den Druck einer Atmosphäre, T_0 die Temperatur des Gefrierpunctes und v_0 das dazu gehörige Volumen der gegebenen Gasmenge bedeuten soll, so kann man auch schreiben:

$$(5)\qquad \frac{n m u^2}{2} = \frac{3}{2} \frac{p_0 v_0}{T_0} T.$$

Es ergiebt sich hieraus, was auch schon weiter oben angeführt wurde, *dass die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle der absoluten Temperatur des Gases proportional ist.*

Die vorstehenden Gleichungen lassen sich weiter dazu anwenden, die Grösse u zu bestimmen, welche dadurch definirt ist, dass das Quadrat von u das arithmetische Mittel der Geschwindig-

keitsquadrate aller Molecüle ist. Durch Auflösung der letzten Gleichung nach u^2 erhält man:

$$u^2 = \frac{3}{n\,m}\,\frac{p_0\,v_0}{T_0}\,T.$$

Das Product $n\,m$ stellt die Masse der gegebenen Gasmenge dar, welche man aus dem Gewichte derselben mittelst Division durch die Schwerkraft g erhält, also, wenn q das Gewicht bezeichnet,

$$n\,m = \frac{q}{g},$$

wodurch die vorige Gleichung übergeht in:

$$u^2 = \frac{3\,g\,p_0\,v_0}{q\,T_0}\cdot T.$$

Es möge hierin als Längeneinheit das Meter und als Gewichtseinheit das Kilogramm gewählt werden. Da nun nach Regnault ein Kilogramm Luft unter einer Atmosphäre Druck und beim Gefrierpuncte den Raum von 0,7733 Cubikmeter einnimmt, so bestimmt sich, wenn ϱ das specifische Gewicht des Gases bedeutet, das Volumen v_0 durch die Gleichung:

$$v_0 = \frac{0{,}7733}{\varrho}\,q,$$

wodurch die vorige Gleichung übergeht in:

$$u^2 = \frac{3\,g\,p_0}{T_0\,\varrho}\,0{,}7733\;T.$$

Erwägen wir ferner, dass p_0, der Druck einer Atmosphäre, 10333 Kilogramm auf ein Quadratmeter beträgt, und setzen zugleich für g seinen Werth 9,80896 und für T_0 den Werth 273, so kommt:

$$u^2 = 3\,.\,9{,}80896\,.\,10333\,.\,0{,}7733\,\frac{T}{273\,\varrho}$$

$$= 235\,130\,\frac{T}{273\,\varrho}$$

und somit:

(6) $$u = 485^m \sqrt{\frac{T}{273\,.\,\varrho}}\,.$$

Bezeichnen wir den speciellen Werth von u, welcher dem Gefrierpuncte entspricht, mit u_0, so erhalten wir für diesen die vereinfachte Gleichung:

(7) $$u_0 = \frac{485^m}{\sqrt{\varrho}},$$

und aus dieser ergeben sich unter andern folgende Werthe von u_0

für Sauerstoff . . . . . 461^m
„ Stickstoff . . . . . 492^m
„ Wasserstoff . . . . 1844^m.

§. 16. Verhältniss zwischen der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle und der Energie des Gases.

Es ist schon weiter oben davon die Rede gewesen, dass die fortschreitende Bewegung der Molecüle nicht die einzige im Gase vorkommende Bewegung ist, sondern dass daneben auch rotirende Bewegungen der Molecüle und bei zusammengesetzten Molecülen auch Schwingungen der Bestandtheile jedes Molecüls gegen einander vorkommen müssen. Die lebendige Kraft aller dieser Bewegungen nebst der mit der Temperaturzunahme möglicher Weise verbundenen inneren Arbeit bildet die Energie des Gases. Es fragt sich nun, in welchem Verhältniss der durch die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung dargestellte Theil der Energie zur ganzen Energie steht.

Wenn wir das Gas als ein vollkommenes betrachten und demgemäss die Bedingung, dass es während einer Ausdehnung bei constanter Temperatur nur so viel Wärme verschluckt, wie zu der dabei geleisteten äusseren Arbeit verbraucht wird, als hinlänglich genau erfüllt ansehen, so haben wir, gemäss der im ersten Bande dieses Buches Abschnitt II, §. 3 befindlichen Entwickelung, die Energie U als eine Function der Temperatur allein zu betrachten. Die einer Temperaturzunahme um dT entsprechende Energiezunahme ist dann gleich der Wärmemenge, welche das Gas aufnimmt, wenn es sich bei constantem Volumen und somit ohne Leistung äusserer Arbeit um dT erwärmt. Daraus erhalten wir, wenn wir die gegebene Gasmenge als eine Gewichtseinheit voraussetzen, die Gleichung:

$$dU = C_v dT,$$

worin C_v die specifische Wärme bei constantem Volumen bedeutet.

3*

Ferner haben wir, wenn wir die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle mit K bezeichnen, nach Gleichung (5) zu setzen:

$$K = \frac{3}{2} \frac{p_0 v_0}{T_0} T,$$

woraus folgt:

$$d K = \frac{3}{2} \frac{p_0 v_0}{T_0} d T.$$

Dividirt man diese Differentialgleichung durch die vorher aufgestellte, so erhält man:

(8) $$\frac{d K}{d U} = \frac{3}{2} \frac{p_0 v_0}{C_v T_0}.$$

Dieser Gleichung kann man noch eine für die numerische Rechnung bequemere Form geben. Der Bruch $\frac{p_0 v_0}{T_0}$, für welchen wir meistens das einheitliche Zeichen R angewandt haben, ist nach Abschnitt II, §. 4 des ersten Bandes gleich der Differenz $C_p - C_v$, worin C_p die specifische Wärme bei constantem Drucke bedeutet. Demgemäss lässt sich die Gleichung so schreiben:

(9) $$\frac{d K}{d U} = \frac{3}{2} \left(\frac{C_p}{C_v} - 1 \right).$$

Der Bruch $\frac{C_p}{C_v}$ hat bei denjenigen Gasen, deren Molecüle aus zwei Atomen bestehen, und deren Zustand nicht zu weit vom vollkommenen Gaszustande abweicht, einen gemeinsamen Werth, der angenähert gleich 1,410 ist. Unter Anwendung dieses Werthes erhält man:

$$\frac{d K}{d U} = 0{,}615.$$

Bei solchen Gasen, deren Molecüle aus mehr als zwei Atomen bestehen, ist der Bruch $\frac{C_p}{C_v}$ kleiner als 1,410, und nähert sich um so mehr dem Werthe 1, je grösser die Anzahl der in einem Molecül enthaltenen Atome ist. Dem entsprechend ist auch der Werth des Bruches $\frac{d K}{d U}$ um so kleiner, je grösser die Atomzahl des Molecüls ist.

§. 17. Gesetz in Bezug auf die Geschwindigkeiten der Molecüle.

Es ist im Obigen schon mehrfach davon die Rede gewesen, dass nicht alle Molecüle gleiche Geschwindigkeiten haben, sondern dass eine grosse Mannichfaltigkeit in Bezug auf die Geschwindigkeiten stattfindet. Daraus folgt aber nicht, dass die vorkommenden Geschwindigkeiten in ihrer Beziehung zu einander ganz unbestimmt seien, sondern man muss annehmen, dass bei einer sehr grossen Anzahl von Molecülen sich unter gleichen Umständen ein im Grossen und Ganzen gleicher Zustand herstellen wird, bei dem die Anzahl derjenigen Molecüle, deren Geschwindigkeiten zwischen gegebenen Grenzen liegen, sich mittelst einer durch diese Grenzen bestimmten Grösse darstellen lässt. Indem wir die einzelnen Geschwindigkeiten mit u bezeichnen, und den Abstand der Grenzen von einander als unendlich klein annehmen, können wir der zur Bestimmung des Bewegungszustandes dienenden Festsetzung folgende Form geben: *Die Anzahl der Molecüle, deren Geschwindigkeiten zwischen den Grenzen u und $u + du$ liegen, wird als Bruchtheil der ganzen vorhandenen Anzahl durch das Product*

$$f(u)\,du$$

dargestellt.

Die Form der hierin vorkommenden Function $f(u)$ ist es, welche das für die Molecüle geltende *Geschwindigkeitsgesetz* bestimmt, und es fragt sich daher, in wie weit sich diese Function bestimmen lässt, und zu welcher Form man dabei gelangt.

Dieser Gegenstand ist vorzugsweise von Maxwell in seiner bekannten ausgezeichneten Abhandlung von 1860 behandelt[1]), und das von ihm aufgestellte Gesetz nebst einigen Anwendungen desselben mögen hier kurz besprochen werden.

Er geht von der Voraussetzung aus, dass die Geschwindigkeitscomponenten nach irgend drei auf einander senkrechten Richtungen von einander ganz unabhängig seien und giebt als Ausdruck der Wahrscheinlichkeit, dass bei irgend einem zur Betrachtung ausgewählten Molecül die x-Componente der augen-

---

[1]) Phil. Mag. 4th Ser., Vol. XIX, p. 19 und Vol. XX, p. 21.

blicklich stattfindenden Geschwindigkeit zwischen den Werthen x und $x + dx$ liege, die Formel:

$$A e^{-\frac{x^2}{\alpha^2}} dx,$$

worin e die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet, während A und α zwei andere Constanten darstellen. Die Constante α bestimmt die Lebhaftigkeit der Bewegung und muss daher in der Formel bleiben. Die Constante A dagegen lässt sich durch Rechnung bestimmen. Da nämlich die Grösse der x-Componente der Geschwindigkeit zwischen $-\infty$ und $+\infty$ liegen muss, so muss der vorige Ausdruck, wenn man ihn von $-\infty$ bis $+\infty$ integrirt, den Werth 1 geben. Nun ist aber:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} A e^{-\frac{x^2}{\alpha^2}} dx = A \alpha \sqrt{\pi},$$

und man hat also, damit dieser Werth gleich 1 werde, zu setzen:

$$A = \frac{1}{\alpha \sqrt{\pi}},$$

wodurch die obige Formel übergeht in:

$$\frac{1}{\alpha \sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{\alpha^2}} dx.$$

Ebenso erhält man für die Wahrscheinlichkeit, dass die y-Componente der Geschwindigkeit zwischen den Werthen y und $y + dy$ liege, die Formel:

$$\frac{1}{\alpha \sqrt{\pi}} e^{-\frac{y^2}{\alpha^2}} dy,$$

und für die Wahrscheinlichkeit, dass die z-Componente zwischen z und $z + dz$ liege:

$$\frac{1}{\alpha \sqrt{\pi}} e^{-\frac{z^2}{\alpha^2}} dz.$$

Aus diesen für die einzelnen Coordinatenrichtungen aufgestellten Formeln ergiebt sich weiter, wie gross die Wahrscheinlichkeit ist, dass gleichzeitig die x-Componente der Geschwindigkeit zwischen x und $x + dx$, die y-Componente zwischen y und $y + dy$ und die z-Componente zwischen z und $z + dz$ liege. Diese Wahrscheinlichkeit wird nämlich durch das Product der drei vorigen dargestellt, und ist somit:

$$\frac{1}{\alpha^3 \pi^{3/2}} e^{-\frac{x^2+y^2+z^2}{\alpha^2}} dx\,dy\,dz.$$

Da die Summe $x^2 + y^2 + z^2$ gleich dem Quadrat der ganzen Geschwindigkeit u des Molecüls ist, so kann man den vorigen Ausdruck auch so schreiben:

$$\frac{1}{\alpha^3 \pi^{3/2}} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} dx\,dy\,dz.$$

Denkt man sich die Geschwindigkeitscomponenten x, y, z graphisch durch die Coordinaten des angewandten rechtwinkeligen Coordinatensystems dargestellt, so bildet das Product $dx\,dy\,dz$ ein Raumelement, und u ist die Länge des vom Anfangspuncte der Coordinaten nach demselben gezogenen Leitstrahles. Der vorstehende Ausdruck bestimmt dann die Wahrscheinlichkeit, welche dafür gilt, dass der Leitstrahl, welcher die Geschwindigkeit eines beliebig ausgewählten Molecüls nach Grösse und Richtung darstellt, gerade in jenem Raumelement endige.

Dieselbe Bedeutung des Ausdruckes bleibt bestehen, wenn man das Raumelement durch Polarcoordinaten darstellt. Dazu wollen wir den Winkel, den der Leitstrahl u mit der z-Axe bildet, mit ϑ, und den Winkel, den die durch die z-Axe und den Leitstrahl gehende Ebene mit der zx-Ebene bildet, mit φ bezeichnen. Dann erhalten wir als Ausdruck eines Raumelementes das Product:

$$u^2 \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, du,$$

wodurch der Wahrscheinlichkeitsausdruck übergeht in:

$$\frac{1}{\alpha^3 \pi^{3/2}} u^2 e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, du.$$

Dieser Ausdruck möge nach φ von 0 bis 2π und nach ϑ von 0 bis π integrirt werden, wodurch entsteht:

$$\frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} u^2 e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du.$$

Der so erhaltene Ausdruck *stellt die Wahrscheinlichkeit dar, welche dafür besteht, dass die Geschwindigkeit des zur Betrachtung ausgewählten Molecüls zwischen* u *und* $u + du$ *liege.* Er ist

also gleichbedeutend mit $f(u)du$, woraus folgt, dass nach Maxwell's Ansicht zu setzen ist:

$$(10)\qquad f(u) = \frac{4}{\alpha^3\sqrt{\pi}}\, u^2 e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}.$$

Diese Gleichung drückt das viel besprochene Maxwell'sche *Geschwindigkeitsgesetz* der Molecüle aus.

Von vielen Seiten, und zwar zum Theil von hervorragenden Physikern, wird dieses Gesetz so behandelt, als ob es absolut richtig sein müsse. Dem kann ich aber nicht ganz zustimmen.

Die Ableitung des Gesetzes beruht, wie schon oben gesagt, auf der Voraussetzung, dass die nach drei auf einander senkrechten Coordinatenrichtungen genommenen Geschwindigkeitscomponenten von einander unabhängig seien, und den Ausgangspunct der Ableitung hat die Betrachtung des Verhaltens harter elastischer Kugeln gebildet, bei denen jene Voraussetzung erfüllt ist. Dem gegenüber glaube ich geltend machen zu dürfen, dass ich schon in meinen ersten Abhandlungen über die kinetische Gastheorie, welche einige Jahre vor der Maxwell'schen Abhandlung erschienen sind, darauf hingewiesen habe, dass das Verhalten der Molecüle zu einander demjenigen harter elastischer Kugeln zwar ähnlich, aber nicht ganz gleich ist.

Wenn man den Molecülen ausser den Bewegungen ihrer Schwerpuncte auch noch besondere Bewegungen ihrer Bestandtheile zuschreibt, und annimmt, dass diese so schnell stattfinden, dass beim Zusammenstosse zweier Molecüle verschiedene Bestandtheile beider Molecüle in Wechselwirkung treten, so wird man zugeben müssen, dass die Geschwindigkeiten der Schwerpuncte beider Molecüle nach dem Stosse nicht bloss von den Geschwindigkeiten der Schwerpuncte vor dem Stosse abhängen, sondern dass auch die Bewegung der Bestandtheile einen Einfluss darauf haben muss, und zwar wird man diesen Einfluss als einen ausgleichenden anzusehen haben, welcher bewirkt, dass solche Geschwindigkeiten, die sehr weit vom Mittelwerthe abweichen, weniger oft vorkommen, als sie ohne diesen Einfluss vorkommen würden.

Dabei werden auch die Geschwindigkeiten der Bestandtheile Aenderungen erleiden. Wenn zwei Molecüle mit sehr grosser relativer Geschwindigkeit zusammenfliegen, so wird ein Theil der lebendigen Kraft dieser Molecularbewegung auf die Bestandtheile übergehen, so dass diese in lebhaftere gegenseitige Bewegungen

gerathen, während die relative Geschwindigkeit der Molecüle beim Auseinanderfliegen geringer sein wird, als beim Zusammenfliegen. Wenn umgekehrt zwei Molecüle mit sehr kleiner relativer Geschwindigkeit zusammenfliegen, so wird auf Kosten der Bewegung der Bestandtheile die relative Geschwindigkeit der Molecüle vergrössert werden.

Daraus folgt, dass bei Molecülen, bei denen die Bewegung der Bestandtheile einen erheblichen Bruchtheil der Gesammtbewegung bildet, das Gesetz der relativen Geschwindigkeiten der Molecülpaare nicht ganz dasselbe sein kann, wie bei harten elastischen Kugeln, bei denen jene ausgleichende Wirkung nicht vorkommt. Zugleich ist es selbstverständlich, dass, wenn die relativen Geschwindigkeiten der Molecülpaare eine Aenderung erleiden, auch die absoluten Geschwindigkeiten der einzelnen Molecüle geändert werden, und somit nicht genau dem Maxwell'schen Gesetze folgen können.

Das Maxwell'sche Gesetz ist also nicht als ein solches zu betrachten, welches der Wirklichkeit unter allen Umständen genau entspricht. Dessen ungeachtet hat es einen grossen Werth, indem es wenigstens für einen speciellen Fall das sehr complicirte Verhalten vieler frei bewegter Körper zu einander klar und bestimmt darstellt, und für andere Fälle ein, wenn auch nicht genaues, so doch ungefähres Bild davon giebt. Es ist daher zweckmässig, sich mit dem Gesetze und seinen Folgen näher bekannt zu machen.

§. 18. Einige Folgerungen aus dem Maxwell'schen Geschwindigkeitsgesetze.

Das im vorigen Paragraphen mitgetheilte Maxwell'sche Gesetz lässt sich, wenn es auf eine sehr grosse Anzahl N von Molecülen bezogen wird, auch so aussprechen: *unter N Molecülen ist die Anzahl derjenigen, deren Geschwindigkeiten zwischen u und $u + du$ liegen, gleich*

$$\frac{4\,N}{\alpha^3\sqrt{\pi}}\,u^2 e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}\,du.$$

Hiernach kann man leicht den Mittelwerth irgend einer Potenz von u bestimmen. Man braucht nämlich, um den Mittel-

werth der n ten Potenz von u zu erhalten, nur den vorstehenden Ausdruck mit u^n zu multipliciren, ihn dann von $u = 0$ bis $u = \infty$ zu integriren und endlich das Integral durch N zu dividiren. Da der Factor N bei der Integration unverändert stehen bleibt und bei der Division sich forthebt, so kann man ihn auch von vornherein fortlassen, und erhält daher, wenn man den gesuchten Mittelwerth nach der von mir eingeführten Bezeichnungsweise durch $\overline{u^n}$ darstellt, die Gleichung:

$$(11) \qquad \overline{u^n} = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty u^{n+2} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} d u.$$

Hieraus ergiebt sich unter andern:

$$(12) \qquad \begin{cases} \overline{u} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \alpha; & \overline{u^2} = \frac{3}{2} \alpha^2; \\ \overline{u^3} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \alpha^3; & \overline{u^4} = \frac{15}{4} \alpha^4. \end{cases}$$

Maxwell hat auch die *relativen* Geschwindigkeiten der durch beliebige Combination je zweier Molecüle gebildeten Molecülpaare in entsprechender Weise behandelt, und hat für dieselben ein Gesetz aufgestellt, welches sich von dem für die absoluten Geschwindigkeiten der einzelnen Molecüle aufgestellten nur dadurch unterscheidet, dass die Constante α durch $\sqrt{2}\,\alpha$ ersetzt ist. Das Gesetz lautet nämlich folgendermaassen: *Wenn irgend zwei Molecüle willkürlich herausgegriffen werden, so wird die Wahrscheinlichkeit, dass ihre relative Geschwindigkeit zwischen den Werthen r und $r + d r$ liege, dargestellt durch die Formel*:

$$\frac{\sqrt{2}}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} r^2 e^{-\frac{r^2}{2\alpha^2}} d r.$$

In dieser Formel braucht man nur dem constanten Factor die Gestalt $\frac{4}{(\sqrt{2}\,\alpha)^3 \sqrt{\pi}}$ zu geben, um sich zu überzeugen, dass sie in der That bis auf die Umänderung der Constante α in $\sqrt{2}\,\alpha$ mit der für u gegebenen Formel übereinstimmt.

Aus derselben lassen sich die Mittelwerthe der verschiedenen Potenzen von r gerade so ableiten, wie aus der anderen Formel die Mittelwerthe der verschiedenen Potenzen von u, und man erhält dadurch unter andern:

$$(13)\qquad \begin{cases} \overline{r} = \dfrac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}}\,\alpha; \quad \overline{r^2} = 3\,\alpha^2; \\ \overline{r^3} = \dfrac{8\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}}\,\alpha^3; \quad \overline{r^4} = 15\,\alpha^4. \end{cases}$$

Schliesslich möge noch eine von Maxwell in Prop. VIII seiner Abhandlung gegebene Formel besprochen werden. Wählt man ein Molecül, dessen Geschwindigkeit u ist, zur Betrachtung aus, so haben die übrigen Molecüle zu demselben verschiedene relative Geschwindigkeiten, und man kann sich die Frage stellen, welchem Gesetze diese relativen Geschwindigkeiten folgen. Dieses Gesetz hat Maxwell folgendermaassen festgestellt: *Die Wahrscheinlichkeit, dass bei einem willkürlich herausgegriffenen Molecül die relative Geschwindigkeit zu dem gegebenen Molecül mit der Geschwindigkeit* u *zwischen den Werthen* r *und* $r + dr$ *liege, wird dargestellt durch die Formel*:

$$\frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}\,\frac{r}{u}\left(e^{-\frac{(r-u)^2}{\alpha^2}} - e^{-\frac{(r+u)^2}{\alpha^2}}\right) dr.$$

Um aus dieser Formel den Mittelwerth der relativen Geschwindigkeiten aller anderen Molecüle zu dem gegebenen Molecül mit der Geschwindigkeit u, welcher Mittelwerth mit $\overline{r_u}$ bezeichnet werden möge, abzuleiten, hat man sie mit r zu multipliciren, und dann von $r = 0$ bis $r = \infty$ zu integriren. Dadurch erhält man:

$$(14)\qquad \overline{r_u} = \frac{1}{\alpha u\sqrt{\pi}}\int_0^\infty r^2\left(e^{-\frac{(r-u)^2}{\alpha^2}} - e^{-\frac{(r+u)^2}{\alpha^2}}\right) dr.$$

Die hierin angedeutete Integration kann für die beiden Glieder einzeln ausgeführt werden.

Bei der Behandlung des ersten Gliedes möge die Veränderliche z mit der Bedeutung

$$z = \frac{r-u}{\alpha}$$

eingeführt werden, wodurch entsteht

$$r^2 e^{-\frac{(r-u)^2}{\alpha^2}}\,dr = \alpha\,(\alpha^2 z^2 + 2\,\alpha u z + u^2)\,e^{-z^2}\,dz.$$

Da nun bei der Integration den für r vorgeschriebenen Grenzen 0 und ∞ für z die Grenzen $-\dfrac{u}{\alpha}$ und ∞ entsprechen, so kommt:

$$\int_0^\infty r^2 e^{-\frac{(r-u)^2}{\alpha^2}} dr = \alpha \int_{-\frac{u}{\alpha}}^\infty (\alpha^2 z^2 + 2\alpha u z + u^2) e^{-z^2} dz.$$

Berücksichtigt man hierin noch, dass man setzen kann:

$$z^2 e^{-z^2} dz = -\frac{1}{2} d(z e^{-z^2}) + \frac{1}{2} e^{-z^2} dz,$$

so gelangt man zunächst durch theilweise Ausführung der Integration zu der Gleichung:

$$\int_0^\infty r^2 e^{-\frac{(r-u)^2}{\alpha^2}} dr = \frac{1}{2} \alpha^2 u e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} + \alpha \left(\frac{1}{2} \alpha^2 + u^2\right) \int_{-\frac{u}{\alpha}}^\infty e^{-z^2} dz.$$

Hierin kann man ferner setzen:

$$\int_{-\frac{u}{\alpha}}^\infty e^{-z^2} dz = \int_{-\frac{u}{\alpha}}^0 e^{-z^2} dz + \int_0^\infty e^{-z^2} dz$$

$$= \int_0^{\frac{u}{\alpha}} e^{-z^2} dz + \frac{1}{2} \sqrt{\pi},$$

wodurch die Gleichung übergeht in:

$$(15) \quad \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{(r-u)^2}{\alpha^2}} dr = \frac{1}{2} \alpha^2 u e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}$$

$$+ \alpha \left(\frac{1}{2} \alpha^2 + u^2\right) \left(\int_0^{\frac{u}{\alpha}} e^{-z^2} dz + \frac{1}{2} \sqrt{\pi}\right).$$

Durch ganz entsprechende Behandlung des zweiten unter dem Integralzeichen der Gleichung (14) stehenden Gliedes gelangt man zu der Gleichung:

$$(16) \quad \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{(r+u)^2}{\alpha^2}} dr = -\frac{1}{2} \alpha^2 u e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}$$

$$+ \alpha \left(\frac{1}{2} \alpha^2 + u^2\right) \left(-\int_0^{\frac{u}{\alpha}} e^{-z^2} dz + \frac{1}{2} \sqrt{\pi}\right).$$

Die beiden in (15) und (16) an der rechten Seite stehenden Werthe hat man in (14) einzusetzen, um den gesuchten Werth von $\overline{r_u}$ zu erhalten, nämlich:

$$\overline{r_u} = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} + \frac{\alpha^2 + 2u^2}{u\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{u}{\alpha}} e^{-z^2} dz. \tag{17}$$

ABSCHNITT II.

Ueber die mittlere Weglänge der Gasmolecüle.

§. 1. Specielle Voraussetzungen über die von den Molecülen ausgeübten Kräfte.

Es ist im vorigen Abschnitte die Ansicht ausgesprochen, dass die Molecüle der gasförmigen Körper sich in einem derartigen Bewegungszustande befinden, dass jedes Molecül sich als Ganzes so lange geradlinig bewegt, bis es gegen ein anderes Molecül oder eine feste Wand stösst und nach dem Abprallen eine neue geradlinige Bewegung nach anderer Richtung beginnt. Es entsteht nun die Frage, wie gross durchschnittlich die Wege sind, welche das Molecül von einem Abprallen bis zum folgenden zurücklegt.

Um die Behandlung dieser Frage zu erleichtern, wird es zweckmässig sein, zunächst einige Bemerkungen darüber vorauszuschicken, wie man sich die Molecularkräfte möglicherweise vorstellen kann. Diese Bemerkungen sind aber nicht als ein wesentlicher Bestandtheil der weiterhin folgenden Entwickelung zu betrachten, sondern sollen nur dazu dienen, die Ideen zu fixiren.

Wenn wir von den Kräften der chemischen Verwandtschaft absehen und nur solche Molecüle betrachten, die chemisch gegen einander indifferent sind, so glaube ich, dass man noch zwei Kräfte unterscheiden muss, dass nämlich bei der Annäherung zweier Molecüle zuerst eine Anziehungskraft wirkt, welche schon in einiger Entfernung anfängt merkbar zu werden, und mit Abnahme der Entfernung wächst; dass dann aber, wenn die Molecüle in unmittelbare Nähe zu einander gelangt sind, eine Kraft ein-

tritt, welche sie wieder auseinander zu treiben sucht. Wie man sich die letztere denken will, ob so, wie bei festen elastischen Körpern, die erst, wenn sie in wirklicher Berührung sind und mit einer gewissen Kraft zusammengedrückt wurden, sich mit derselben Kraft wieder auseinander treiben, oder so, dass sie schon vor der wirklichen Berührung der Molecüle eintritt, ist für die hier beabsichtigte Betrachtung gleichgültig. Ebenso kann der Ursprung dieser Kräfte, ob man sie beide den ponderablen Massentheilchen selbst, oder eine von ihnen einem feineren Stoffe, mit dem die ponderablen Massentheilchen begabt sein können, zuschreiben will, hier unerörtert bleiben.

Denken wir uns nun zwei Molecüle, die sich in solchen Richtungen bewegen, dass sie, wenn sie diese Richtungen unverändert beibehielten, nicht aufeinander stossen, sondern in einiger Entfernung aneinander vorbeigehen würden, so können verschiedene Fälle eintreten. Ist die Entfernung sehr klein, so kommen die Molecüle, welche durch die schon aus einiger Entfernung wirkende Anziehungskraft noch mehr zu einander gezogen werden, sich so nahe, dass die abstossende Kraft wirksam wird und ein Abprallen der Molecüle stattfindet. Ist die Entfernung etwas grösser, so erleiden die Bahnen der Molecüle nur durch die Anziehungskraft eine gewisse Richtungsänderung, ohne dass die Abstossungskraft dabei in Wirksamkeit treten kann. Endlich bei noch grösseren Entfernungen ist der Einfluss der Molecüle auf einander ganz zu vernachlässigen.

Wie gross die Entfernungen sein müssen, damit das eine oder das andere eintritt, würde sich, selbst wenn man über die Molecularkräfte genaue Kenntniss hätte, nicht allgemein bestimmen lassen, indem dabei auch die Geschwindigkeit der Molecüle und die gegenseitige Neigung ihrer Bahnen in Betracht kommen, indessen würde man doch *mittlere* Werthe dieser Entfernungen angeben können. Wir wollen daher annehmen, es sei als ein solcher Mittelwerth die Entfernung σ gegeben, welche die Grenze zwischen dem ersten und zweiten Fall bildet, und deren Bedeutung wir noch etwas bestimmter folgendermaassen feststellen wollen. Wenn die Schwerpuncte zweier Molecüle solche Bewegungsrichtungen haben, dass sie, wenn sie sich in diesen Richtungen geradlinig fortbewegten, in einer Entfernung an einander vorbeigehen würden, die grösser als σ ist, so ändern die Molecüle nur durch die gegenseitige Anziehung die Richtungen

ihrer Bahnen etwas, ohne dass eine auseinandertreibende Kraft zwischen ihnen eintritt; ist dagegen jene Entfernung kleiner als σ, so tritt auch die letztere Kraft in Thätigkeit und es findet ein Abprallen der Molecüle statt.

Wenn wir nun unter *Zusammenstoss* zweier Molecüle nur den letzteren Fall verstehen, und dagegen die Richtungsänderungen, welche bei grösseren Entfernungen durch die Anziehung verursacht werden, ausser Acht lassen, so können wir für unsere hier beabsichtigten Betrachtungen eine um den Schwerpunct des Molecüls als Centrum mit dem Radius σ beschriebene Kugel als die *Wirkungssphäre* des Molecüls bezeichnen.

Ich will noch einmal hervorheben, dass die hierbei gemachten speciellen Annahmen über die Natur der Molecularkräfte nicht als eine nothwendige Bedingung für die Gültigkeit der folgenden Entwickelungen anzusehen sind, sondern dass sie nur dazu dienen sollten, der Vorstellung einen gewissen Anhaltspunct zu geben, und dadurch das Verständniss zu erleichtern. Wie man sich auch die Kräfte, durch welche die Molecüle ihre Bewegungsrichtungen gegenseitig ändern, denken mag, wenn man nur zugiebt, dass ihre Wirkungen nur bis in sehr kleine Entfernungen merkbar sind, so wird man immer eine Entfernung als Grenzwerth annehmen können, mit der Bestimmung, dass die Wirkungen in grössere Entfernungen hinaus vernachlässigt und nur die Wirkungen in kleineren Entfernungen berücksichtigt werden sollen, und eine mit dieser Entfernung beschriebene Kugel kann man dann als Wirkungssphäre bezeichnen.

Wenn man den Vorgang des Zusammenstosses und Abprallens näher betrachtet, so sieht man leicht, dass er sich verschieden verhalten muss, je nachdem die abstossende Kraft, welche das Abprallen zur Folge hat, bei der gegenseitigen Annäherung der Molecüle mehr oder weniger schnell wächst. Als Grenze nach der einen Richtung hin kann man den Fall betrachten, wo die Molecüle sich zu einander so verhalten, wie zwei sehr harte elastische Kugeln, zwischen denen bei ihrer gegenseitigen Annäherung so lange gar keine Kraft wirkt, bis ihre Oberflächen sich berühren, dann aber plötzlich eine abstossende Kraft eintritt, welche bei weiterer Annäherung so schnell wächst, dass der Vorgang des Zusammenstosses und Abprallens auf eine unmerklich kurze Bewegungsstrecke und eine unmerklich kurze Zeit beschränkt ist.

§. 2. Vereinfachung der Betrachtungen.

Obwohl nach der Schlussbemerkung des vorigen Paragraphen der Fall, wo die Molecüle sich so zu einander verhalten, wie harte, elastische Kugeln, unter den verschiedenen möglichen Fällen nur einen Grenzfall bildet, so bietet er doch durch seine Einfachheit für die Betrachtung so grosse Vorzüge dar, dass er am geeignetsten ist, von dem ganzen Vorgange, welcher wegen der Mannichfaltigkeit der vorkommenden Bewegungen sehr complicirt ist, eine einigermaassen anschauliche Vorstellung zu geben.

Es möge also angenommen werden, dass in einem gegebenen Raume eine grosse Menge von elastischen Kugeln unregelmässig durch einander fliegen und beim Zusammenstossen nach den Elasticitätsgesetzen von einander abprallen. Von einer umschliessenden festen Wand können wir vorläufig absehen, wenn wir uns denken, dass der Raum, innerhalb dessen wir den Vorgang betrachten, nur einen Theil eines grösseren von dem Gase erfüllten Raumes bilde. Wählt man nun eine der Kugeln zur speciellen Betrachtung aus, so handelt es sich darum, zu bestimmen, wie weit sie durchschnittlich fliegen kann, bis sie eine der anderen Kugeln trifft.

Wir wollen jedoch nicht ohne Weiteres zur Behandlung dieser Frage schreiten, sondern statt ihrer zunächst eine etwas einfachere stellen, welche mit ihr in solcher Verbindung steht, dass man aus der Lösung der einen auf die der anderen schliessen kann.

Wir wollen nämlich annehmen, dass nicht alle in dem Raume befindlichen, als kugelförmig vorausgesetzten Molecüle in Bewegung seien, sondern *dass nur das eine zur Betrachtung ausgewählte sich bewege, während alle anderen in festen Lagen beharren.* Dann wird die bewegte Kugel bald hier bald dort gegen eine der festen anstossen und von dieser in der Weise abprallen, dass ihre Geschwindigkeit dieselbe bleibt und nur die Richtung ihrer Bewegung sich ändert. Die Anzahl der Stösse, welche die bewegte Kugel unter diesen Umständen erleidet, ist nicht so gross, wie die Anzahl derer, welche sie erleiden würde, wenn auch die anderen Kugeln sich bewegten, aber im Uebrigen sind die Vorgänge in beiden Fällen einander so ähnlich, dass man

auch an einer gewissen Uebereinstimmung der auf sie bezüglichen Gesetze nicht zweifeln kann.

Ausser dieser Vereinfachung möge noch eine andere eingeführt werden, welche nicht so wesentlich ist, sondern nur die Form der Betrachtungsweise betrifft. Anstatt nämlich die Bewegung der ganzen Kugel zu betrachten, können wir *die Betrachtung auf die Bewegung ihres Mittelpunctes beschränken.*

Da nun der Mittelpunct einer Kugel sich dem Mittelpuncte einer anderen Kugel nur so weit nähern kann, bis ihr gegenseitiger Abstand gleich dem Durchmesser der Kugeln ist, so kann man sich um jede der festen Kugeln eine zweite concentrische Kugelfläche beschrieben denken, deren Radius gleich dem Durchmesser der gegebenen festen Kugel ist, und die mit derjenigen Kugelfläche übereinstimmt, welche weiter oben als Wirkungssphäre des gegebenen Molecüls bezeichnet wurde. Diese nur in Gedanken um die festen Molecüle beschriebenen Kugelflächen kann man dann als feste Flächen betrachten, welche den für die Bewegung des Punctes freien Raum begrenzen, und von welchen der Punct, wenn er sie trifft, nach den Gesetzen des elastischen Stosses abprallt. Dann haben wir es also nur noch mit einem zwischen festen Wänden umherfliegenden materiellen Puncte zu thun, wodurch die Betrachtung sehr erleichtert wird.

Bei der Einführung der die festen Kugeln umgebenden Kugelflächen mit doppeltem Radius tritt aber ein eigenthümlicher Umstand ein, welcher der Erörterung bedarf. Wenn alle festen Kugeln so weit von einander entfernt wären, dass die Abstände ihrer Mittelpuncte grösser wären als das Vierfache ihres Radius, so würden die mit dem doppelten Radius um sie beschriebenen Kugelflächen alle ganz frei liegen, ohne sich gegenseitig zu schneiden. Wenn aber zwei der festen Kugeln einander so nahe liegen, dass der Abstand ihrer Mittelpuncte kleiner ist, als das Vierfache ihres Radius, so werden die mit dem doppelten Radius um sie beschriebenen Kugelflächen sich gegenseitig schneiden. Dann liegt von jeder dieser Kugelflächen ein Theil innerhalb der andern, und kann daher von dem bewegten Puncte nicht getroffen werden.

Da nun in unserem Falle angenommen wird, dass die festen Kugeln ganz willkürliche Lagen haben, die nur der einen Bedingung unterworfen sind, dass gleich grosse Räume von messbarer Grösse gleich viel Kugeln enthalten müssen, so ist anzu-

nehmen, dass unter den vielen Paaren von je zwei Kugeln auch solche vorkommen, bei denen der Abstand der Mittelpuncte kleiner ist, als das Vierfache ihres Radius, und demgemäss wird durch das erwähnte Ineinandergreifen der um die Kugeln beschriebenen concentrischen Kugelflächen die Gesammtgrösse der Flächen, an denen der bewegte Punct abprallen kann, geringer werden, als sie ohne diesen Umstand sein würde.

Diese Verringerung kann aber bei Gasen, welche nur unter mässigem Drucke stehen, nur sehr klein sein. Sie ist eine Grösse von derselben Ordnung, wie der von den Wirkungssphären der Molecüle erfüllte Raum als Bruchtheil des ganzen von dem Gase eingenommenen Raumes, und dieser wiederum ist eine Grösse von derselben Ordnung, wie die Abweichung des Gases vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze. Wir können daher in allen solchen Fällen, wo das betreffende Gas dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze noch genau genug folgt, um seine Abweichung von diesen Gesetzen vernachlässigen zu können, auch jene Verringerung der dem bewegten Puncte zugänglichen Fläche vernachlässigen. Wenn aber ein Gas so stark zusammengedrückt ist, dass seine Abweichung vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze nicht mehr vernachlässigt werden darf, so darf auch jene Flächenverringerung nicht vernachlässigt werden.

In den zunächst folgenden Betrachtungen wollen wir annehmen, dass von jener Flächenverringerung abgesehen werden dürfe [1]).

§. 3. Anzahl der Stösse und mittlere Weglänge eines beweglichen Punctes innerhalb eines Raumes, der beliebige, die Bewegung hindernde Flächen enthält.

Es sei ein Raum gegeben, von welchem gewisse Theile durch starre Oberflächen abgegrenzt sind. Diese in grosser Zahl vorhandenen Oberflächen sollen nicht regelmässig in bestimmten Abständen angeordnet sein, sondern ganz willkürliche Lagen haben. In diesem Raume befinde sich ein beweglicher Punct an

[1]) Hiermit bricht die vom Autor selbst besorgte Reinschrift des Manuscriptes ab. D. H.

einer beliebigen Stelle, so dass für alle gleich grossen Theile des Raumes die Wahrscheinlichkeit, den Punct zu enthalten, gleich gross sei. Dieser Punct mache eine unendlich kleine Bewegung nach irgend einer Richtung, so dass alle möglichen Richtungen gleich wahrscheinlich seien. *Wie gross ist unter diesen Umständen die Wahrscheinlichkeit, dass der Punct bei seiner unendlich kleinen Bewegung die Oberfläche treffe?*

Wir wollen zunächst ein einzelnes Element ds der Oberfläche betrachten, und fragen, wie gross die Wahrscheinlichkeit ist, dass der Punct gerade dieses Element der Oberfläche treffe.

Wenn dl die unendlich kleine Strecke ist, um welche der Punct sich bewegt, so denke man sich nun den Punct ruhend und umgekehrt das Flächenelement ds nach der entgegengesetzten Richtung um das Stück dl bewegt. Dadurch beschreibt das Flächenelement einen unendlich kleinen prismatischen Raum, und die Wahrscheinlichkeit, dass der Punct gerade in diesem Raume liege, ist dieselbe, wie die Wahrscheinlichkeit, dass der Punct bei seiner Bewegung das Flächenelement ds treffe.

Für alle solche Fälle, wo die gedachte Bewegung des Flächenelementes von dem begrenzten Raume nach *Aussen* geht, so dass der von dem Flächenelement beschriebene kleine Raum ausserhalb des gegebenen Raumes liegt, ist die Wahrscheinlichkeit, dass der Punct sich in diesem kleinen Raume befinde, gleich Null. Für solche Fälle dagegen, wo die gedachte Bewegung des Flächenelementes nach *Innen* geht, so dass der von ihm beschriebene kleine Raum einen Theil des gegebenen Raumes bildet, wird die Wahrscheinlichkeit, dass der Punct sich gerade in diesem Theile des Raumes befinde, dargestellt durch einen Bruch, dessen Zähler dieser Theil des Raumes und dessen Nenner der ganze Raum ist.

Sei ϑ der Winkel, welchen die Bewegungsrichtung des Elementes mit der auf dem Elemente nach Innen zu errichteten Normale bildet, so wird die Grösse des kleinen Raumes dargestellt durch den Ausdruck:

$$\cos\vartheta\, ds\, dl,$$

welcher positiv oder negativ wird, je nachdem der kleine Raum innerhalb oder ausserhalb des gegebenen Raumes liegt. Bezeichnen wir daher noch den ganzen für die Bewegung des Punctes freien Raum mit W, so können wir in Bezug auf die zu bestim-

mende Wahrscheinlichkeit sagen: für solche Bewegungsrichtungen, bei denen der vorstehende Ausdruck negativ wird, ist die Wahrscheinlichkeit gleich Null, und für solche Bewegungsrichtungen, bei denen der Ausdruck positiv wird, ist die Wahrscheinlichkeit gleich

$$\frac{\cos\vartheta\, ds\, dl}{W}.$$

Um nun die mittlere Wahrscheinlichkeit für alle möglichen Bewegungsrichtungen zu berechnen, müssen wir noch das auf die Winkel bezügliche Wahrscheinlichkeitsgesetz berücksichtigen. Die Wahrscheinlichkeit, dass der Winkel, den die Bewegungsrichtung mit der Normale bildet, zwischen einem gegebenen Werthe ϑ und dem unendlich wenig verschiedenen Werthe $\vartheta + d\vartheta$ liege, wird dargestellt durch das Verhältniss des Flächeninhaltes einer Kugelzone mit dem Polarwinkel ϑ und der Breite $d\vartheta$ zur ganzen Kugelfläche, also durch den Bruch

$$\frac{2\pi \sin\vartheta\, d\vartheta}{4\pi} = \frac{\sin\vartheta\, d\vartheta}{2}.$$

Mit diesem Bruche haben wir den vorigen Bruch zu multipliciren, und dann für alle Werthe von ϑ, für welche $\cos\vartheta$ positiv ist, also von o bis $\frac{\pi}{2}$ zu integriren. Die Wahrscheinlichkeit, dass der Punct, wenn er sich nach beliebiger Richtung um die Strecke dl bewegt, dabei das Flächenelement ds treffe, wird also dargestellt durch

$$\int_{\vartheta=0}^{\vartheta=\frac{\pi}{2}} \frac{\cos\vartheta\, ds\, dl}{W} \cdot \frac{\sin\vartheta\, d\vartheta}{2} = \frac{ds\, dl}{2W} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta = \frac{ds\, dl}{4W}.$$

Dieselbe Wahrscheinlichkeit, welche für Ein Flächenelement gilt, gilt auch für jedes andere ebenso grosse Flächenelement. Es ergiebt sich daher ohne Weiteres für irgend ein zur Betrachtung ausgewähltes endliches Stück s der Oberfläche, oder auch für die ganze Oberfläche, welche wir mit S bezeichnen wollen, folgender Satz: *Wenn in einem von der Fläche S begrenzten Raume W ein Punct sich von beliebiger Stelle aus nach beliebiger Richtung um die unendlich kleine Strecke dl bewegt, so wird die Wahrscheinlichkeit, dass er dabei einen gewissen Theil s der Oberfläche treffe, dargestellt durch*

$$\frac{s}{4\,W}\,d\,l$$

und die Wahrscheinlichkeit, dass er dabei überhaupt die Oberfläche treffe, dargestellt durch

$$\frac{S}{4\,W}\,d\,l.$$

Wir wollen nun annehmen, der Punct bewege sich nicht bloss um die unendlich kleine Strecke $d\,l$, sondern habe eine gewisse Geschwindigkeit u, mit welcher er sich fortbewege, bis er die Oberfläche treffe und von dieser nach den Elasticitätsgesetzen abpralle, worauf er nach anderer Richtung mit derselben Geschwindigkeit seine Bewegung fortsetze. Dabei wollen wir voraussetzen, dass die Kraft, welche die Oberfläche auf den Punct ausübt, nur in unmittelbarer Nähe wirke, so dass die Aenderung der Bewegungsrichtung beim Stosse in unmerklich kurzer Zeit vor sich gehe, und demnach die Geschwindigkeit, trotz der während der Stosszeit stattfindenden Abweichung, als constant betrachtet werden dürfe.

Dann können wir im vorigen Satze das Wegelement $d\,l$ durch das Product $u\,d\,t$ ersetzen, und sagen: *die Wahrscheinlichkeit, dass der Punct während der unendlich kleinen Zeit $d\,t$ die Oberfläche treffe, wird dargestellt durch*:

$$\frac{S\,u}{4\,W}\,d\,t.$$

Daraus ergiebt sich für die durchschnittlich während der Zeiteinheit stattfindende Anzahl von Stössen, welche wir mit P' bezeichnen wollen, die Gleichung:

$$P' = \frac{S\,u}{4\,W}, \tag{1}$$

und für die mittlere Weglänge l' erhalten wir, indem wir u durch P' dividiren, die Gleichung:

$$l' = \frac{4\,W}{S}. \tag{2}$$

§. 4. Anzahl der Stösse und mittlere Weglänge eines beweglichen Punctes innerhalb eines Raumes, der die Wirkungssphären vieler Molecüle enthält.

Wir wollen nun annehmen, die durch starre Oberflächen abgegrenzten Theile des gegebenen Raumes seien die Wirkungssphären sehr vieler in festen Lagen befindlichen Molecüle, von welchen der bewegliche Punct, wenn er sie trifft, abprallt.

Um die Oberfläche einer Wirkungssphäre zu bestimmen, benutzen wir die im §. 1 dieses Abschnittes (S. 48) für den Radius der Wirkungssphäre eingeführte Grösse σ (Durchmesser des als Kugel gedachten Molecüls). Demnach ist die Oberfläche einer Wirkungssphäre $4\pi\sigma^2$. Bezeichnen wir nun die Anzahl der in dem gegebenen Raume vorhandenen Molecüle mit N, so ist die Anzahl der als festliegend angenommenen $N-1$, und die gesammte Oberfläche ihrer Wirkungssphären wird daher durch das Product $(N-1)4\pi\sigma^2$ dargestellt, worin man wegen der enormen Grösse der Zahl N unbedenklich die danebenstehende 1 vernachlässigen kann, so dass der Ausdruck die einfache Gestalt $N4\pi\sigma^2$ annimmt.

Wie in §. 2 erwähnt wurde, ist nicht die gesammte Oberfläche der Wirkungssphären für den beweglichen Punct zugänglich, sondern ein Theil derselben wird dadurch, dass die Wirkungssphären in einander greifen, für den Punct unzugänglich. Da dieser Theil aber bei Gasen, die nur unter einem mässigem Drucke stehen, sehr klein ist, so möge er vorläufig vernachlässigt und die gesammte Oberfläche aller Wirkungssphären als für den beweglichen Punct zugänglich in Rechnung gebracht werden. Dann bildet das obige Product $N4\pi\sigma^2$ den Ausdruck der im vorigen Paragraphen mit S bezeichneten Fläche. Ferner ist zu sagen, dass, wenn man bei der Bestimmung der Fläche S einmal die eben besprochene Vernachlässigung als zulässig zugestanden hat, man auch bei der Bestimmung des für die Bewegung des Punctes freien Raumes eine Grösse derselben Ordnung vernachlässigen und statt des für die Bewegung des Punctes freien Raumes, welcher im vorigen Paragraphen mit W bezeichnet wurde, einfach den ganzen von dem Gase eingenommenen Raum, welcher V heissen möge, in Rechnung bringen darf. Demnach gehen die Gleichungen (1) und (2) für den vorliegenden Fall über in:

$$(3) \qquad P' = \frac{N\,4\,\pi\,\sigma^2}{4\,V}\,u = \frac{N\,\pi\,\sigma^2}{V}\,u$$

$$(4) \qquad l' = \frac{V}{N\,\pi\,\sigma^2}.$$

Die letzte Gleichung ist diejenige, welche ich in meiner ersten, auf die mittlere Weglänge bezüglichen Abhandlung (Pogg. Ann. Bd. 105, S. 239 bis 258, 1858) für den vorliegenden Fall abgeleitet habe, nur dass dort die Bezeichnung etwas anders gewählt ist. Statt der Grössen V und N ist dort eine Länge in die Formel eingeführt, welche zur Vergleichung mit anderen bei der Betrachtung vorkommenden Längen sehr bequem ist. Es ist nämlich der Abstand, welcher in dem Falle, dass die Molecüle cubisch angeordnet wären, zwischen den Mittelpuncten zweier einander zunächst liegenden Molecüle bestehen würde, der mittlere Abstand der Nachbarmolecüle genannt und mit λ bezeichnet. Bei solcher Anordnung der Molecüle ist leicht zu erkennen, dass die Anzahl N der vorhandenen Molecüle dadurch bestimmt wird, wie oft der Cubus λ^3 in dem ganzen Raume V enthalten ist, und dass man daher den Bruch $\frac{V}{N}$ durch λ^3 ersetzen kann. Durch diese Aenderung der Bezeichnung geht die Gleichung (4) über in:

$$(4\,a) \qquad l' = \frac{\lambda^3}{\pi\,\sigma^2},$$

in welcher Form sie sich in der oben erwähnten Abhandlung findet, nur dass der früher mit ϱ bezeichnete Radius der Wirkungssphäre jetzt σ genannt ist[1]). —

In den obigen Auseinandersetzungen ist der Raum V nur als ein zur Betrachtung ausgewählter Theil eines grösseren von

---

[1]) Die nun folgende Erörterung des Einflusses der Umhüllungsfläche findet sich ausführlicher im §. 7 (S. 66) angestellt. Auch geht aus Randbemerkungen im Manuscript hervor, dass der Verfasser beabsichtigte, den ganzen Schluss dieses Paragraphen erst zum Schlusse des Abschnittes zu bringen. Ausserdem sollte die Reihenfolge der folgenden drei Paragraphen in der Weise stattfinden, dass nach Einführung der *relativen* Geschwindigkeiten, wie in §. 6, sich zuerst die Berücksichtigung des Molecularvolumens anschliessen und später die der Umhüllungsfläche folgen sollte. Da indessen eine solche Umänderung durch die Rücksicht auf den Zusammenhang nicht direct geboten ist, so haben wir uns für die Beibehaltung der im Manuscript befolgten Anordnung entschieden. D. H.

dem Gase erfüllten Raumes angenommen. Sollte aber der Raum V von einer festen Hülle eingeschlossen sein, so würde der bewegliche Punct auch an diese anstossen können und diese Fläche müsste daher in die allgemeine mit S bezeichnete Fläche mit einbegriffen werden. Bezeichnet man die Fläche der Hülle mit s, so hat man zu setzen:

$$S = N 4 \pi \sigma^2 + s,$$

wodurch aus (1) und (2) statt der Gleichungen (3) und (4) die folgenden entstehen:

$$P' = \frac{N 4 \pi \sigma^2 + s}{4 V} u$$

$$l' = \frac{4 V}{N 4 \pi \sigma^2 + s}.$$

Es möge aber hier gleich bemerkt werden, dass bei einem Gase, welches nicht sehr verdünnt ist, z. B. einem unter dem atmosphärischen Drucke stehenden, und bei einer Form des Gefässes, bei welcher die Oberfläche gegen den Rauminhalt nicht sehr gross ist, z. B. bei der Würfelform, die Oberfläche s des Gefässes gegen die durch $N 4 \pi \sigma^2$ dargestellte Gesammtoberfläche der Wirkungssphären als sehr klein zu betrachten ist. Es wird daher der Regel nach kaum nöthig sein, die Grösse s in die Formel mit aufzunehmen. Nur wenn das Gas sehr verdünnt ist, oder wenn die Gestalt des Gefässes eine solche ist, die bei gegebenem Rauminhalte eine sehr grosse Oberfläche hat, kann die Nothwendigkeit, die Grösse s zu berücksichtigen, schon bei mässigen Anforderungen an die Genauigkeit hervortreten.

§. 5. Berücksichtigung des Molecularvolumens.

Bei der vorigen Bestimmung der mittleren Weglänge des beweglichen Punctes sind die Umstände, dass nicht der ganze von dem Gase eingenommene Raum für die Bewegung des Punctes frei, und nicht die ganze Oberfläche der Wirkungssphären dem Puncte zugänglich sind, vernachlässigt. Wie schon oben gesagt, ist hierdurch eine Ungenauigkeit entstanden, welche als Bruchtheil der ganzen mittleren Weglänge eine Grösse von derselben Ordnung ist, wie der von den Molecülen ausgefüllte Raum als Bruchtheil des ganzen von dem Gase eingenommenen Raumes.

Wir müssen nun versuchen, auch diese Umstände in Rechnung zu bringen [1]), wobei wir uns aber darauf beschränken wollen, dasjenige hinzukommende Glied zu bestimmen, welches in Bezug auf das Molecularvolumen von der ersten Ordnung ist, während wir die Glieder, welche von höherer Ordnung sind, unberücksichtigt lassen.

In Bezug auf den für die Bewegung des Punctes freien Raum lässt sich die Berücksichtigung des Molecularvolumens leicht ausführen. Wir müssen nämlich einfach das Volumen der sämmtlichen Wirkungssphären von dem ganzen von dem Gase eingenommenen Raume abziehen, und somit statt $W = V$ setzen:

$$(5) \qquad W = V - N\frac{4}{3}\pi\sigma^3 = V\left(1 - \frac{N\frac{4}{3}\pi\sigma^3}{V}\right).$$

Was die Verminderung der dem beweglichen Puncte zugänglichen Oberflächen der Wirkungssphären anbetrifft, so lässt sich diese folgendermaassen bestimmen. Wir betrachten irgend eins der als festliegend angenommenen Molecüle. Da die Lage dieses Molecüls ganz willkürlich ist; so kann es auch einem der anderen festen Molecüle so nahe liegen, dass ein Theil der Oberfläche seiner Wirkungssphäre in die Wirkungssphäre des anderen fällt, und dadurch für den beweglichen Punct unzugänglich wird. Dieses tritt ein, sobald das betrachtete Molecül dem anderen so nahe kommt, dass der Abstand ihrer Mittelpuncte kleiner ist als der doppelte Radius der Wirkungssphäre, und da der Abstand der Mittelpuncte nicht kleiner werden kann, als der einfache Radius der Wirkungssphäre, so kann man sagen: das theilweise Ineinandergreifen der Wirkungssphären findet statt, wenn der Abstand der Mittelpuncte zwischen dem einfachen und dem doppelten Radius der Wirkungssphäre liegt.

---

[1]) Der Umstand, dass nicht das ganze Volumen, welches das Gas einnimmt, für die Bewegung eines Molecüls frei ist, wurde zuerst von van der Waals (Over de continuiteit van den gas-en vloeistoftoestand, Leiden 1873. Deutsch von F. Roth, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, Leipzig 1881) zur Sprache gebracht; aber seine Art, diesen Umstand in Rechnung zu bringen, stimmt nicht mit der meinigen überein, und ausserdem hat er den anderen Umstand, dass ein Theil der Oberflächen der Wirkungssphären der Molecüle durch die Wirkungssphären anderer Molecüle überdeckt ist, dessen Einfluss von derselben Ordnung ist, nicht mit in Rechnung gebracht.

Sei nun r eine innerhalb dieses Intervalls liegende Länge, so wollen wir uns denken, es seien um den Mittelpunct des anderen Molecüls zwei concentrische Kugelflächen mit den Radien r und $r + dr$ geschlagen. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass der Mittelpunct des betreffenden Molecüls innerhalb der zwischen diesen beiden Kugelflächen befindlichen Schicht liegt, so gross, wie der Rauminhalt der Schicht im Verhältniss zu dem ganzen gegebenen Raume ist, und wird somit durch den Bruch $\frac{4\pi r^2 dr}{V}$ ausgedrückt.

Bei dieser Lage des Mittelpunctes fällt von der Oberfläche der betrachteten Wirkungssphäre eine Kugelkuppe in die andere Wirkungssphäre, welche dadurch bestimmt ist, dass die Ebene ihres Grenzkreises um $\frac{1}{2} r$ vom Mittelpuncte der betrachteten Wirkungssphäre entfernt ist. Die Höhe der Kugelkuppe ist also, wenn wir den Radius der Wirkungssphäre wieder mit σ bezeichnen, gleich $\sigma - \frac{1}{2} r$, woraus folgt, dass der Flächenraum der Kugelkuppe gleich $2\pi\sigma\left(\sigma - \frac{1}{2} r\right)$ ist.

Durch Multiplication dieser Grösse mit der oben bestimmten Wahrscheinlichkeit erhält man:

$$2\pi\sigma\left(\sigma - \frac{1}{2} r\right)\frac{4\pi r^2}{V}\, dr = \frac{8\pi^2\sigma}{V}\left(\sigma r^2 - \frac{1}{2} r^3\right) dr,$$

und wenn man diesen Ausdruck von $r = \sigma$ bis $r = 2\sigma$ integrirt, so erhält man den Flächentheil, welchen man von der Oberfläche der betrachteten Wirkungssphäre wegen des Vorhandenseins der anderen Wirkungssphäre in Abrechnung bringen muss. Da nun aber neben der zur Betrachtung ausgewählten festen Wirkungssphäre nicht bloss eine, sondern $N - 2$ feste Wirkungssphären vorhanden sind, so muss man den so bestimmten Ausdruck noch mit dem Factor $N - 2$ versehen, wofür man ebenso, wie weiter oben für $N - 1$, unbedenklich einfach N setzen kann. Demnach lautet der Ausdruck des Flächentheils, welchen man von der Oberfläche der Wirkungssphäre abziehen muss, folgendermaassen:

$$N\frac{8\pi^2\sigma}{V}\int_{\sigma}^{2\sigma}\left(\sigma r^2 - \frac{1}{2} r^3\right) dr,$$

woraus man durch Ausführung der Integration erhält:

$$N \frac{11}{3} \frac{\pi^2 \sigma^5}{V}.$$

Dieser Ausdruck muss von $4\pi\sigma^2$ abgezogen werden, um den für den beweglichen Punct zugänglichen Theil der Oberfläche einer Wirkungssphäre zu erhalten, welcher somit folgenden Ausdruck hat:

$$4\pi\sigma^2 - N \frac{11}{3} \frac{\pi^2 \sigma^5}{V},$$

oder anders geschrieben:

$$4\pi\sigma^2 \left(1 - \frac{11}{16} \frac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}\right).$$

Da nun derselbe Ausdruck für jede der festen Wirkungsflächen in Anwendung zu bringen ist, so erhalten wir zur Bestimmung der ganzen früher mit S bezeichneten, für den beweglichen Punct zugänglichen Fläche die Gleichung:

$$(6) \qquad S = N 4\pi\sigma^2 \left(1 - \frac{11}{16} \frac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}\right).$$

Wenden wir nun die in (5) und (6) gewonnenen Ausdrücke von W und S auf die Gleichungen (1) und (2) an, so erhalten wir:

$$(7) \qquad P' = \frac{N . 4\pi\sigma^2 \left(1 - \frac{11}{16} \frac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}\right) u}{4V \left(1 - \frac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}\right)}$$

$$(8) \qquad l' = \frac{4V \left(1 - \frac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}\right)}{N 4\pi\sigma^2 \left(1 - \frac{11}{16} \frac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}\right)},$$

welche durch Ausführung der Division unter Vernachlässigung der Glieder, welche in Bezug auf $\frac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}$ von höherer als erster Ordnung sind, übergehen in:

(9) $$P' = \frac{N\pi\sigma^2}{V}\left(1 + \frac{5}{16}\,\frac{N\,\frac{4}{3}\,\pi\sigma^3}{V}\right)u,$$

(10) $$l' = \frac{V}{N\pi\sigma^2}\left(1 - \frac{5}{16}\,\frac{N\,\frac{4}{3}\,\pi\sigma^3}{V}\right).$$

Will man statt der Wirkungssphären die als kugelförmig angenommenen Molecüle selbst betrachten, so braucht man nur zu berücksichtigen, dass für diese Kugeln σ nicht den Radius, sondern den *Durchmesser* darstellt.

Dieselben Gleichungen, welche hier für einen zwischen den festen Wirkungssphären beweglichen Punct aufgestellt sind, gelten auch für ein zwischen festen Molecülen bewegliches Molecül. Nur muss man im Auge behalten, dass die Gleichungen, wie aus ihrer Entwickelung selbstverständlich ist, auf sehr verdichtete Gase nicht angewandt werden dürfen. Die Gleichungen (7) und (8) dürfen nur so lange angewendet werden, als der von den Molecülen ausgefüllte Raum als Bruchtheil des ganzen von dem Gase eingenommenen Raumes gegen 1 vernachlässigt werden kann, und die Gleichungen (9) und (10) nur so lange, als das Quadrat jenes Bruches gegen 1 vernachlässigt werden kann.

§. 6. Berücksichtigung des Umstandes, dass nicht bloss Ein Molecül sich bewegt, sondern alle Molecüle in Bewegung sind.

In den vorstehenden Betrachtungen wurde angenommen, es sei nur ein Molecül in Bewegung, während alle anderen Molecüle sich in festen Lagen befinden. Es muss nun untersucht werden, welchen Unterschied es macht, wenn, wie es in der Wirklichkeit der Fall ist, auch die anderen Molecüle sich bewegen, und zwar durchschnittlich mit derselben Geschwindigkeit, wie das betrachtete Molecül.

In diesem Falle ist die Anzahl der Stösse, welche das betrachtete Molecül erleidet, grösser als in dem bisher betrachteten Falle, und zwar in dem Verhältnisse, in welchem die mittlere relative Geschwindigkeit des betrachteten Molecüls zu den bewegten Molecülen grösser ist, als seine relative Geschwindigkeit

zu den ruhenden Molecülen oder, mit anderen Worten, als seine absolute Geschwindigkeit. Die relative Geschwindigkeit zu einem der bewegten Molecüle möge mit r, und der Mittelwerth der relativen Geschwindigkeit zu allen bewegten Molecülen mit $\bar{r}$ bezeichnet werden, dann haben wir in den Ausdrücken von P' nur u durch $\bar{r}$ zu ersetzen, um die auf diesen Fall bezügliche Anzahl von Stössen, welche mit P bezeichnet werden möge, zu erhalten. Es kommt also, wenn wir uns mit der einfacheren unter (3) gegebenen Gleichung begnügen:

$$(11) \qquad P = \frac{N\pi\sigma^2}{V}\bar{r}$$

und wenn wir die genauere, unter (9) gegebene Gleichung anwenden wollen:

$$(11\,a) \qquad P = \frac{N\pi\sigma^2}{V}\left(1 + \frac{5}{16}\,\frac{N\,\frac{4}{3}\,\pi\sigma^3}{V}\right)\bar{r}.$$

Um aus der Anzahl der Stösse, welche ein Molecül während der Zeiteinheit erleidet, die mittlere Weglänge desselben zwischen je zwei Stössen abzuleiten, beachte man, dass in unserer obigen Untersuchung, in welcher die Geschwindigkeit u des Molecüls als constant vorausgesetzt wurde, diese ohne Weiteres die ganze während der Zeiteinheit durchlaufene Strecke darstellte. Man erhielt also durch Division derselben mit der Anzahl der Stösse, oder was dasselbe ist, mit der Anzahl der einzelnen Wege, aus denen die ganze Strecke besteht, sofort die mittlere Länge der einzelnen Wege. In dem jetzt betrachteten Falle aber, wo alle Molecüle als beweglich angenommen werden, kann die Geschwindigkeit u nicht als constant angenommen werden, indem sie bei jedem Zusammenstosse mit einem bewegten Molecül im Allgemeinen eine Aenderung erleidet. Man kann aber die *mittlere* Geschwindigkeit des Molecüls $\bar{u}$ bestimmen, welche wiederum die ganze während der Zeiteinheit von dem Molecül durchlaufene Strecke darstellt, und diese mittlere Geschwindigkeit muss also durch die Anzahl der Stösse dividirt werden, um die mittlere Weglänge zu erhalten. Bezeichnen wir die so bestimmte mittlere Weglänge mit l, so erhalten wir, je nachdem wir den ersten oder den zweiten der beiden vorstehenden Ausdrücke in Anwendung bringen:

(12) $$l = \frac{V}{N\pi\sigma^2}\,\frac{\bar{u}}{\bar{r}},$$

oder

(12 a) $$l = \frac{V}{N\pi\sigma^2}\left(1 - \frac{5}{16}\,\frac{N\frac{4}{3}\pi\sigma^3}{V}\right)\frac{\bar{u}}{\bar{r}}.$$

Was den hierin vorkommenden Factor $\frac{\bar{u}}{\bar{r}}$ anbetrifft, so muss man, um denselben zu bestimmen, das Gesetz kennen, welches in Bezug auf die verschiedenen gleichzeitig stattfindenden Geschwindigkeiten der verschiedenen Molecüle gilt, woraus sich dann auch das Gesetz der gleichzeitig zwischen den verschiedenen Molecülpaaren stattfindenden relativen Geschwindigkeiten ergiebt. Zu der Zeit, als ich zuerst die mittlere Weglänge bestimmte, war hierüber noch nichts festgestellt, und ich konnte daher keine genaue Bestimmung jenes Bruches ausführen.

Um aber doch eine ungefähre Vorstellung von seinem Werthe zu erhalten, machte ich die Annahme, dass alle Molecüle sich mit gleicher Geschwindigkeit bewegten und nur die Richtungen der Bewegungen verschieden seien. In diesem Falle lässt sich die mittlere relative Geschwindigkeit sehr leicht auf folgende Weise bestimmen.

Für zwei Molecüle, deren Bewegungsrichtungen den Winkel φ unter einander bilden, würde, wenn die beiden absoluten Geschwindigkeiten u und v wären, für die relative Geschwindigkeit die Gleichung:

$$r = \sqrt{u^2 + v^2 - 2uv\cos\varphi}$$

gelten; wenn dagegen die absoluten Geschwindigkeiten der Molecüle gleich sind, so erhalten wir, indem wir $v = u$ setzen:

(13) $$r = u\sqrt{2}\sqrt{1 - \cos\varphi}.$$

Denken wir uns nun, die Richtung des einen Molecüls sei gegeben, für das andere Molecül aber sei jede Richtung im Raume gleich wahrscheinlich, so wird die Wahrscheinlichkeit, dass der Winkel zwischen den Bewegungsrichtungen der beiden Molecüle zwischen einem Werthe φ und dem unendlich wenig davon verschiedenen Werthe $\varphi + d\varphi$ liege, durch das Verhältniss zwischen dem Flächeninhalt einer Kugelzone mit dem Polarwinkel φ und der Breite $d\varphi$, und dem ganzen Flächeninhalt der Kugel, also durch den Bruch

$$\frac{2\pi . \sin\varphi . d\varphi}{4\pi} = \frac{\sin\varphi\, d\varphi}{2}$$

dargestellt. Multipliciren wir diese Wahrscheinlichkeit mit der vorher bestimmten, zum Winkel φ gehörigen relativen Geschwindigkeit, und integriren dann nach φ von 0 bis π, so erhalten wir die mittlere relative Geschwindigkeit. Es gilt also die Gleichung:

$$\overline{r} = \int_0^\pi u \sqrt{2} \sqrt{1 - \cos\varphi}\, \frac{\sin\varphi . d\varphi}{2},$$

welche sich, wenn wir statt $\cos\varphi$ das einfache Zeichen ν einführen, so schreiben lässt:

(14) $$\overline{r} = \frac{u}{\sqrt{2}} \int_{-1}^{+1} \sqrt{1 - \nu}\, d\nu,$$

woraus sich durch Ausführung der Integration ergiebt:

(15) $$\overline{r} = \frac{4}{3} u.$$

Unter der Voraussetzung, dass die absoluten Geschwindigkeiten aller Molecüle gleich wären, würde also der in dem Ausdrucke von l vorkommende Bruch $\frac{\overline{u}}{\overline{r}}$ den Werth $\frac{3}{4}$ haben.

Ein Jahr später veröffentlichte Maxwell das im §. 17 des vorigen Abschnittes erwähnte, von ihm aufgestellte Gesetz der bei den verschiedenen Molecülen gleichzeitig vorkommenden Werthe der Geschwindigkeit u. Nach diesem Gesetze wird, wenn N die ganze Anzahl der in der gegebenen Gasmenge vorhandenen Molecüle ist, die Anzahl derjenigen Molecüle, deren Geschwindigkeit zwischen u und $u + du$ liegt, durch den Ausdruck

$$\frac{4N}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} u^2 e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du \text{ (vergl. S. 39)}$$

dargestellt. Aus diesem auf die absolute Geschwindigkeit bezüglichen Gesetze leitete Maxwell auch das Gesetz der bei den verschiedenen Molecülpaaren gleichzeitig vorkommenden Werthe der *relativen* Geschwindigkeit r ab. Die ganze Anzahl der vorhandenen Molecülpaare ist $\frac{N(N-1)}{2}$, wofür man unbedenklich $\frac{N^2}{2}$ setzen kann. Das Maxwell'sche Gesetz sagt nun aus, dass

die Anzahl derjenigen Molecülpaare, deren relative Geschwindigkeit zwischen r und $r + dr$ liegt, dargestellt wird durch:

$$\frac{N^2}{\alpha^3 \sqrt{2\pi}} r^2 e^{-\frac{r^2}{2\alpha^2}} dr \quad \text{(vergl. S. 42).}$$

Aus dem für die einzelnen Geschwindigkeiten u aufgestellten Gesetze kann man auch die mittlere Geschwindigkeit $\bar{u}$ durch Rechnung ableiten. Dazu muss man die Anzahl der Molecüle, deren Geschwindigkeit zwischen u und $u + du$ liegt, mit u multipliciren, dann von $u = 0$ bis $u = \infty$ integriren und den dadurch gewonnenen Werth durch die ganze Anzahl N der Molecüle dividiren. Man hat also zu setzen:

$$(16) \qquad \bar{u} = \frac{1}{N} \int_0^\infty u \frac{4N}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} u^2 e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du,$$

woraus sich ergiebt:

$$(17) \qquad \bar{u} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}.$$

Ebenso kann man aus dem auf die einzelnen Werthe von r bezüglichen Gesetze die mittlere relative Geschwindigkeit $\bar{r}$ ableiten, indem man setzt:

$$(18) \qquad \bar{r} = \frac{2}{N^2} \int_0^\infty r \cdot \frac{N^2}{\alpha^3 \sqrt{2\pi}} r^2 e^{-\frac{r^2}{2\alpha^2}} dr,$$

woraus sich ergiebt:

$$(19) \qquad \bar{r} = \frac{2\sqrt{2}\,\alpha}{\sqrt{\pi}}.$$

Aus diesen Werthen von $\bar{u}$ und $\bar{r}$ erhält man für den aus ihnen gebildeten Bruch $\frac{\bar{u}}{\bar{r}}$ statt des bei gleichen Geschwindigkeiten geltenden Werthes $\frac{3}{4} = 0{,}75$ den Werth $\frac{1}{\sqrt{2}} = 0{,}7071$. Unter Anwendung dieses Werthes gehen die Gleichungen (12) und (12 a) über in:

$$(20) \qquad l = \frac{V}{\sqrt{2}\, N \pi \sigma^2}$$

$$(20\,a) \qquad l = \frac{V}{\sqrt{2}\, N \pi \sigma^2} \left(1 - \frac{5}{16} \frac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}\right).$$

§. 7. Berücksichtigung der das Gas umgebenden Hülle[1]).

Bisher haben wir angenommen, die zur Betrachtung gegebene Gasmenge sei ein Theil einer durch einen grösseren Raum verbreiteten Gasmenge. Wenn aber die gegebene Gasmenge in eine feste Hülle eingeschlossen ist, so stossen die Molecüle auch gegen die innere Fläche der Hülle, und es fragt sich, wie die Formeln für die Anzahl der Stösse während der Zeiteinheit und für die mittlere Weglänge sich ändern, wenn man diese Stösse mit berücksichtigt.

Wir wollen uns zuerst wieder denken, dass nur Ein Molecül beweglich und die übrigen alle fest seien, oder, was auf dasselbe hinauskommt, dass ein Punct sich zwischen feststehenden Wirkungssphären bewegt, für welchen Fall wir für die durch P' bezeichnete Anzahl der Stösse des Punctes während der Zeiteinheit unter (1) folgende Gleichung gegeben haben:

$$P' = \frac{S u}{4 W},$$

worin S die ganze für den Punct zugängliche Fläche und W den für die Bewegung freien Raum bedeutet. In dieser Gleichung hatten wir in dem bisher betrachteten Falle bei der Bestimmung von S nur die Oberflächen der Wirkungssphären zu berücksichtigen; im vorliegenden Falle aber müssen wir noch die innere Fläche der festen Hülle berücksichtigen. Für die Summe der Oberflächen der Wirkungssphären, soweit sie für den beweglichen Punct zugänglich sind, haben wir in Gleichung (6) folgenden Ausdruck gegeben:

$$N 4 \pi \sigma^2 \left(1 - \frac{11}{16} \frac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}\right).$$

Hierzu muss nun die innere Grenzfläche der das Gas einschliessenden Hülle hinzugefügt werden, welche s heissen möge; dann erhalten wir für die ganze dem beweglichen Puncte zugängliche Fläche die Gleichung:

$$(21) \qquad S = N 4 \pi \sigma^2 \left(1 - \frac{11}{16} \frac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}\right) + s.$$

[1]) Vergl. hierzu S. 56. D. H.

Streng genommen müsste noch darauf Rücksicht genommen werden, dass von denjenigen festen Molecülen, welche der Hülle sehr nahe liegen, ein Theil der Oberflächen der Wirkungssphären über die Innenfläche der Hülle hinausgreift, und dadurch für den beweglichen Punct unzugänglich wird. Die Grösse, welche man wegen dieses Umstandes von dem vorigen Ausdruck abziehen müsste, würde aber von der Form $a\,s\,\frac{N\frac{4}{3}\pi\sigma^3}{V}$ sein, worin a einen Zahlenfactor bedeutet. Da nun unter gewöhnlichen Umständen der Flächeninhalt der Hülle viel kleiner ist, als die gesammte Oberfläche der Wirkungssphären, so ist die durch diesen Ausdruck dargestellte Grösse viel kleiner, als die in der Gleichung (21) vorkommende Grösse $N\,4\,\pi\sigma^2\cdot\frac{11}{16}\,\frac{N\frac{4}{3}\pi\sigma^3}{V}$, welche oben als die kleinste Grösse festgesetzt wurde, welche bei unserer Rechnung noch Berücksichtigung finden soll. Wir können daher jene Grösse vernachlässigen und die Gleichung (21) zur Bestimmung von S beibehalten.

Was nun den für die Bewegung des Punctes freien Raum W anbetrifft, so ist derselbe durch Gleichung (5) folgendermaassen bestimmt:

$$W = V\left(1 - \frac{N\frac{4}{3}\pi\sigma^3}{V}\right).$$

Der Raum ist in unserem gegenwärtigen Falle eigentlich noch dadurch etwas verengt, dass eine an die Innenfläche der Hülle sich anschliessende Schicht von der Dicke $^1/_2\,\sigma$ in Abzug zu bringen ist, weil der bewegliche Punct, welcher der Mittelpunct eines Molecüls ist, nicht näher an die Hülle kommen kann, als der Radius des Molecüls beträgt. Der Rauminhalt dieser Schicht ist $\frac{1}{2}\,s\,.\,\sigma$, welche Grösse aus dem obigen Grunde viel kleiner ist, als das kleinste in der vorigen Gleichung berücksichtigte Glied $N\frac{4}{3}\pi\sigma^3$, und daher vernachlässigt werden kann.

Wir können also die vorstehenden Ausdrücke von S und W beibehalten, und erhalten dadurch für die Anzahl der Stösse, welche der Punct während der Zeiteinheit erleidet, die Gleichung:

$$(22)\qquad P' = \frac{N\,4\,\pi\,\sigma^2\left(1 - \frac{11}{16}\,\frac{N\,\frac{4}{3}\,\pi\,\sigma^3}{V}\right) + s}{4\,V\left(1 - \frac{N\,\frac{4}{3}\,\pi\,\sigma^3}{V}\right)}\,u,$$

und hieraus ergiebt sich für die mittlere Weglänge l', welche durch den Bruch $\frac{u}{P'}$ dargestellt wird, die Gleichung:

$$(23)\qquad l' = \frac{4\,V\left(1 - \frac{N\,\frac{4}{3}\,\pi\,\sigma^3}{V}\right)}{N\,4\,\pi\,\sigma^2\left(1 - \frac{11}{16}\,\frac{N\,\frac{4}{3}\,\pi\,\sigma^3}{V}\right) + s}.$$

Gehen wir nun von dem Falle, wo nur Ein Molecül sich bewegt, und die übrigen fest sind, zu dem Falle über, wo alle Molecüle sich bewegen, so müssen wir bei der Einführung der relativen Geschwindigkeit in Betracht ziehen, dass ein bewegtes Molecül zu der festen Hülle nicht dieselbe relative Geschwindigkeit hat, wie zu den anderen Molecülen. Die mittlere relative Geschwindigkeit zu der festen Hülle ist einfach gleich seiner mittleren absoluten Geschwindigkeit, also gleich $\overline{u}$. Wir müssen also in der Gleichung (22), anstatt die beiden Glieder des Zählers mit u zu multipliciren, das erste mit $\overline{r}$ und das zweite mit $\overline{u}$ multipliciren, so dass wir für die in diesem Falle mit P bezeichnete Stosszahl folgende Gleichung erhalten:

$$(24)\qquad P = \frac{N\,4\,\pi\,\sigma^2\left(1 - \frac{11}{16}\,\frac{N\,\frac{4}{3}\,\pi\,\sigma^3}{V}\right)\overline{r} + s\,\overline{u}}{4\,V\left(1 - \frac{N\,\frac{4}{3}\,\pi\,\sigma^3}{V}\right)}$$

und hieraus ergiebt sich für die mittlere Weglänge:

$$(25)\qquad l = \frac{4\,V\left(1 - \dfrac{N\,\frac{4}{3}\,\pi\,\sigma^3}{V}\right)\bar{u}}{N\,4\,\pi\,\sigma^2\left(1 - \dfrac{11}{16}\,\dfrac{N\,\frac{4}{3}\,\pi\,\sigma^3}{V}\right)\bar{r} + s\,\bar{u}}.$$

Obwohl durch die letzte Gleichung der Grad der Genauigkeit gegen den meiner ersten für l aufgestellten Gleichung durch Berücksichtigung des Molecularvolumens und der Umhüllungsfläche etwas erhöht ist, so glaube ich doch, dass man sich bei den Anwendungen meistens mit jener ersten unter (12) gegebenen Gleichung, nämlich

$$l = \frac{V}{N\,\pi\,\sigma^2} \cdot \frac{\bar{u}}{\bar{r}}\ ^{1)},$$

begnügen kann, da die Vorstellung, dass die Molecüle sich beim Zusammenstosse wie harte, elastische Kugeln verhalten, doch eine so wenig gesicherte ist, dass es wenig nützen kann, bei einer auf solcher Grundlage beruhenden Rechnung die Genauigkeit bis auf den äussersten Grad treiben zu wollen.

Wählen wir zur Betrachtung nicht eine gegebene Quantität des Gases, welche je nach Umständen verschiedene Volumen einnimmt, sondern richten unsere Aufmerksamkeit auf eine Volumeneinheit des Gases, so stellt die Grösse N die Anzahl der Molecüle in einer Volumeneinheit dar und ist daher bei einem und demselben Gase seiner Dichtigkeit proportional. Für diesen Fall nimmt die vorige Gleichung folgende Form an:

$$(26)\qquad l = \frac{1}{N\,\pi\,\sigma^2}\,\frac{\bar{u}}{\bar{r}},$$

welche für die Anwendung sehr bequem ist.

---

[1]) „Tait's Bemerkung, dass anderer Mittelwerth von l zu nehmen ist, zurückweisen", lautet eine Randbemerkung im Manuscript. Damit ist jedenfalls die von Tait, Trans. Roy. Soc. Edinb. 33, part I, p. 74, 1885 bis 1886, gegebene abweichende Definition gemeint, wonach man zur Berechnung der mittleren Weglänge die einer bestimmten Geschwindigkeit entsprechende mittlere Weglänge multiplicirt mit der Wahrscheinlichkeit dieser Geschwindigkeit, und die so gebildeten Producte addirt. Dann tritt an die Stelle des Maxwell'schen Coëfficienten $\frac{1}{\sqrt{2}} = 0{,}707$ die Zahl 0,677. D. H.

§. 8. Wirklich zurückgelegte Wege der einzelnen Molecüle.

Nachdem im Vorigen die mittlere Weglänge der Molecüle zwischen zwei Stössen festgestellt ist, kann noch die Frage aufgeworfen werden, wie sich die wirklich vorkommenden Wege zu der mittleren Weglänge verhalten.

Denken wir uns von irgend einem Puncte im Innern des Gases ein Molecül ausgehend, so können wir die Wahrscheinlichkeit, dass es die Entfernung s vom Ausgangspuncte erreicht, ohne ein anderes Molecül zu treffen, als Function von s durch $W(s)$ bezeichnen. Die Bedeutung dieser Function kann man auch so ausdrücken: Wenn von dem gewählten Ausgangspuncte eine sehr grosse Anzahl Z von Molecülen ausginge, so würde die Anzahl $Z\,W(s)$ ungehindert über die Entfernung s hinausgehen, während die Anzahl $Z[1 - W(s)]$ innerhalb der Strecke von 0 bis s von anderen Molecülen aufgefangen würde.

Es versteht sich hieraus von selbst, dass $W(s)$ eine mit wachsendem s abnehmende Function ist. Um diese Function näher zu bestimmen, können wir folgende Betrachtung anstellen. Wenn die $Z\,.\,W(s)$ Molecüle, welche die Entfernung s überschritten haben, sich weiter bewegen, so werden von ihnen auf der folgenden ebenso grossen Strecke wiederum so viele aufgefangen, dass die Anzahl derjenigen, welche die Entfernung $2s$ überschreiten, im Verhältniss $W(s)$ zu 1 kleiner ist, als die Anzahl derjenigen, welche die Entfernung s überschritten haben, so dass dieselbe durch $Z\,.\,[W(s)]^2$ dargestellt wird. Andererseits kann man nach der Bedeutung der Function $W(s)$ die Anzahl derjenigen, welche die Entfernung $2s$ überschreiten, auch durch $Z\,.\,W(2s)$ ausdrücken. Daraus folgt, dass die durch W angedeutete Function folgender Gleichung genügen muss:

$$W(2s) = [W(s)]^2.$$

Dieselbe Betrachtung kann man auch für beliebige weitere Strecken wiederholen, und erhält daraus die allgemeinere Bedingungsgleichung

$$W(ns) = [W(s)]^n,$$

worin n einen beliebigen Zahlenwerth bedeutet. Hieraus und aus der Bedingung, dass die Function für $s = 0$ den Werth 1 hat, folgt, dass sie folgende Form haben muss:

(27) $$W(s) = e^{-\frac{s}{c}},$$

worin e die Basis der natürlichen Logarithmen und c eine vorläufig willkürliche Constante darstellen soll.

Um die letztere zu bestimmen, wenden wir die Bedingung an, dass die mittlere Weglänge der Molecüle bis zu ihrem Zusammenstosse mit einem anderen Molecül gleich l ist.

Die Zahl der Molecüle, deren Weglänge bis zum Zusammenstosse mit einem anderen Molecül zwischen s und $s + ds$ liegt, wird dargestellt durch die Differenz:

$$Z . W(s) - Z . W(s + ds)$$

oder durch

$$-Z \frac{d\,W(s)}{ds} ds.$$

Setzen wir hierin für $W(s)$ die in (27) gegebene Function ein, so lautet der Ausdruck:

$$Z \frac{1}{c} e^{-\frac{s}{c}} ds.$$

Wenn wir diese Anzahl mit der betreffenden Weglänge s multipliciren, dann den Ausdruck von $s = 0$ bis $s = \infty$ integriren, und endlich das gewonnene Integral durch die ganze Anzahl Z der Molecüle dividiren, so erhalten wir die mittlere Weglänge und wir können also setzen:

$$l = \frac{1}{Z} \int_0^\infty Z \frac{s}{c} . e^{-\frac{s}{c}} ds = \int_0^\infty \frac{s}{c} e^{-\frac{s}{c}} ds,$$

woraus sich durch Ausführung der Integration ergiebt:

(28) $$l = c.$$

Unter Anwendung dieses Resultats geht die Gleichung (27) über in:

(29) $$W(s) = e^{-\frac{s}{l}}.$$

Wenden wir diesen Ausdruck von $W(s)$ z. B. auf den speciellen Fall an, wo $s = l$ ist, so kommt

$$W(l) = e^{-1} = 0{,}3679,$$

woraus folgt, dass von Z Fällen nur

$$0{,}3679\,Z$$

Fälle vorkommen, in welchen die wirkliche Weglänge gleich oder grösser als die mittlere, während in den übrigen

$$0{,}6321\, Z$$

Fällen die wirkliche Weglänge kleiner ist.

Fragt man ferner nach der Anzahl von Fällen, in welchen der wirkliche Weg die zweifache, dreifache etc. Länge des mittleren Weges erreicht oder übertrifft, so kann man dasselbe Verfahren, wie vorher, anwenden. Nennt man die betreffenden Wahrscheinlichkeiten $W(2l)$ $W(3l)$ etc., so kommt:

$$W(2l) = e^{-2}$$
$$W(3l) = e^{-3}$$
etc.

Diese Zahlen nehmen offenbar sehr schnell ab, indem z. B.

$$e^{-10} = 0{,}000045$$

ist, und man sieht daraus, dass, wenn auch einzelne Fälle vorkommen, in welchen ein Molecül einen beträchtlich längeren Weg als den mittleren zurücklegt, diese Fälle doch verhältnissmässig selten sind, und dass in der überwiegenden Mehrzahl von Fällen die wirklichen Wege kleiner oder nur wenig grösser sind, als der oben gefundene Mittelwerth.

Da nun ausserdem, wie in einem der folgenden Abschnitte nachgewiesen werden soll [1]), die mittlere Weglänge, wenn das Gas, mit dem man es zu thun hat, nicht sehr verdünnt ist, eine ausserordentlich kleine Grösse ist, so erkennt man, dass die kinetische Gastheorie nicht zu dem Schlusse führt, dass zwei an einander grenzende Gasmassen sich schnell und stürmisch vermischen müssen, sondern dass nur eine verhältnissmässig kleine Anzahl von Molecülen schnell in grössere Entfernungen gelangen kann, während die Hauptmassen sich nur allmählich an den Grenzflächen mischen können. Es entspricht also hierin die kinetische Gastheorie ganz der Erfahrung, und auch die übrigen ihr Anfangs gemachten Einwände, welche auf der Anschauung beruhten, als ob die Molecüle weite Strecken ungehindert durchlaufen, finden hierin ihre Erledigung.

---

[1]) Vergl. die Anm. d. H. am Schluss des dritten Abschnitts.

§. 9. Gesammtzahl der Stösse und damit zusammenhängende Grössen.

In den obigen Betrachtungen wurde die Anzahl der Stösse, welche ein einzelnes Molecül während der Zeiteinheit erleidet, mit P bezeichnet und in §. 6 durch folgende Gleichung (11) bestimmt:

$$P = \frac{N\pi\sigma^2}{V}\bar{r},$$

worin N die in einem gegebenen Volumen V enthaltene Anzahl der Molecüle bedeutet. Will man die Betrachtung auf eine Volumeneinheit beziehen, so hat man N als *die Anzahl der Molecüle in der Volumeneinheit* zu definiren und zugleich in der Formel $V = 1$ zu setzen, wodurch sie übergeht in:

$$P = N\pi\sigma^2\bar{r}. \tag{30}$$

Um hieraus die Anzahl der Stösse, welche unter allen in der Volumeneinheit vorhandenen Molecülen während der Zeiteinheit stattfinden, abzuleiten, muss man den Ausdruck mit der Anzahl N multipliciren und durch 2 dividiren. Das letztere deshalb, weil an jedem Stosse zwei Molecüle betheiligt sind. Man erhält also für die Gesammtzahl der Stösse den Ausdruck

$$\frac{N^2}{2}\pi\sigma^2\bar{r}.$$

Die nach einem Stosse wieder auseinander fliegenden Molecüle wollen wir die von dem Stosse ausgesandten Molecüle nennen, und die von allen während einer Zeiteinheit in der Raumeinheit stattfindenden Stössen auseinander fliegenden Molecüle wollen wir kurz die während der Zeiteinheit *ausgesandten* Molecüle nennen. Die Zahl derselben erhalten wir, wenn wir im vorigen Ausdruck den Nenner 2 fortlassen, weil von jedem Stosse zwei Molecüle ausgesandt werden. Bezeichnen wir also die Anzahl der während der Zeiteinheit in der Raumeinheit ausgesandten Molecüle mit M, so gilt die Gleichung:

$$M = N^2\pi\sigma^2\bar{r}. \tag{31}$$

Wollte man zur Bestimmung der hierin vorkommenden relativen Geschwindigkeit $\bar{r}$ die Annahme machen, die absoluten

Geschwindigkeiten seien alle gleich, so würde die Gleichung nach (15) übergehen in

$$(32)\qquad M = \frac{4}{3} N^2 \pi \sigma^2 . u.$$

Bestimmt man dagegen $\overline{r}$ aus der Annahme, dass die absoluten Geschwindigkeiten dem Maxwell'schen Gesetze folgen, so erhält man nach S. 65:

$$(33)\qquad M = \sqrt{2}\, N^2 \pi \sigma^2 \overline{u}.$$

In §. 6 ist für die mittlere Weglänge die Gleichung (12) gegeben, welche, wenn unter N die in der Raumeinheit enthaltene Anzahl von Molecülen verstanden wird, lautet:

$$(34)\qquad l = \frac{1}{N \pi \sigma^2} \frac{\overline{u}}{\overline{r}}.$$

Unter Anwendung dieser Gleichung kann man den zur Bestimmung von P und M dienenden Gleichungen (30) und (31) folgende Form geben:

$$(35)\qquad P = \frac{\overline{u}}{l}$$

$$(36)\qquad M = N \frac{\overline{u}}{l}.$$

§. 10. Mittlere relative Geschwindigkeit und mittlere Weglänge für Molecüle von gegebener Geschwindigkeit und dadurch bedingtes Geschwindigkeitsgesetz der ausgesandten Molecüle.

Bei vielen theoretischen Betrachtungen ist es ausreichend, das Geschwindigkeitsgesetz durch eine allgemeine Function anzudeuten, ohne dass man die specielle Form dieser Function anzugeben braucht.

Dazu möge zunächst für die Geschwindigkeit eine Bezeichnung eingeführt werden, welche gleich erkennen lässt, wie die Geschwindigkeit eines zur Betrachtung ausgewählten einzelnen Molecüls sich zur mittleren Geschwindigkeit verhält. Sei nämlich, wie bisher, u die Geschwindigkeit eines einzelnen Molecüls und $\overline{u}$ die mittlere Geschwindigkeit aller Molecüle, so wollen wir die Grösse z einführen mit der Bedeutung

(37) $$z = \frac{u}{\overline{u}},$$

so dass wir an die Stelle von u das Product $\overline{u}\,z$ setzen können. Um nun auszudrücken, wie die verschiedenen gleichzeitig stattfindenden Geschwindigkeiten der einzelnen Molecüle sich um den Mittelwerth vertheilen, wollen wir festsetzen, dass die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Geschwindigkeit irgend eines zur Betrachtung ausgewählten Molecüls zwischen den Werthen $\overline{u}\,z$ und $\overline{u}\,(z + dz)$ liegt, durch das Product

$$\psi(z)\,dz$$

dargestellt wird; oder wie man dasselbe auch ausdrücken kann: unter der sehr grossen Anzahl N von Molecülen, welche in einer Raumeinheit enthalten sind, sollen

$$N\psi(z)\,dz$$

Molecüle vorkommen, deren Geschwindigkeiten zwischen $\overline{u}\,z$ und $\overline{u}\,(z + dz)$ liegen. Die in diesen Formeln vorkommende Function $\psi(z)$, welche als Ausdruck des Geschwindigkeitsgesetzes dient [1], kann vorläufig unbestimmt bleiben.

Nur zwei Bedingungen, welche die Function ψ erfüllen muss, ergeben sich unmittelbar aus ihrer Definition. Da bei allen vorhandenen Molecülen die Geschwindigkeit zwischen 0 und ∞ liegen muss, so folgt daraus, dass das Integral des Ausdruckes $N\psi(z)\,dz$ die ganze vorhandene Anzahl N von Molecülen darstellen muss, und es muss daher sein

(38) $$\int_0^\infty \psi(z)\,dz = 1.$$

Da ferner der Mittelwerth aller einzelnen durch $\overline{u}\,z$ dargestellten Geschwindigkeiten gleich $\overline{u}$ sein muss, so muss das Integral des Ausdruckes $\overline{u}\,z\,N\psi(z)\,dz$ gleich $N\overline{u}$ sein, woraus folgt:

(39) $$\int_0^\infty z\,\psi(z)\,dz = 1.$$

Nimmt man das im ersten Abschnitte S. 40 angeführte, von Maxwell aufgestellte Geschwindigkeitsgesetz an, so hat man der Function ψ folgende Form zu geben:

[1]) und mit der auf S. 37 definirten Geschwindigkeitsfunction $f(u)$ durch die Beziehung $\psi(z)\,dz = f(u)\,du$ zusammenhängt. D. H.

$$(40) \qquad \psi(z)\,dz = \frac{32}{\pi^2}\, z^2 e^{-\frac{4}{\pi} z^2}\, dz,$$

die man erhält, indem man in dem Ausdruck

$$f(u)\,du = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}}\, u^2 e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \cdot du$$

der Gleichung (10) des ersten Abschnittes die Geschwindigkeit u ersetzt durch das Product

$$(41) \qquad u = \bar{u} z = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\, z.$$

Man kann sich leicht davon überzeugen, dass diese Formel den beiden vorstehenden Bedingungsgleichungen genügt [1]).

Gehen wir nun von den absoluten Geschwindigkeiten der Molecüle über zu der Betrachtung der relativen Geschwindigkeiten der Molecülpaare.

Bisher haben wir nur den mit $\bar{r}$ bezeichneten allgemeinen Mittelwerth aller relativen Geschwindigkeiten für sämmtliche aus den vorhandenen Molecülen zu bildenden Combinationen zu je zweien betrachtet. Nun hat aber ein Molecül, welches eine grössere absolute Geschwindigkeit besitzt, im Allgemeinen auch eine grössere relative Geschwindigkeit zu den übrigen Molecülen, als ein Molecül, welches eine kleinere absolute Geschwindigkeit besitzt, und man kann sich daher einen speciellen Mittelwerth derjenigen relativen Geschwindigkeit gebildet denken, die ein einzelnes Molecül, dessen Geschwindigkeit u gegeben ist, zu allen übrigen Molecülen hat. Für diesen speciellen Mittelwerth möge zur Unterscheidung von dem allgemeinen Mittelwerthe $\bar{r}$ ein besonderes Zeichen eingeführt werden. Dazu wollen wir die gegebene Geschwindigkeit u nach der in (37) eingeführten Bezeich-

---

[1]) Vorstehende Einleitung dieses Paragraphen findet sich im Entwurf zum ersten Abschnitt, als Schluss des §. 17, ist aber vom Verfasser in die Reinschrift des Manuscripts nicht mit aufgenommen worden, da er offenbar die Absicht hatte, die hier eingeführte Bezeichnungsweise wieder ganz fallen zu lassen, und zwar aus dem Grunde, weil in der Theorie der Wärmeleitung eine gleichmässige Geschwindigkeit aller Molecüle angenommen ist und die Einführung der Variabeln z daher entbehrlich wird. Die Durchführung dieses Planes würde jedoch eine wesentliche Umgestaltung der folgenden Ausführungen bedingen, weshalb wir es vorziehen, dieselben ungeändert zu lassen und die zum Verständniss nöthige Einleitung aus dem Entwurf zum ersten Abschnitt vorauszuschicken. D. H.

nungsweise durch das Product $\overline{u}\,z$ darstellen, und dann für das mit dieser Geschwindigkeit begabte Molecül den Mittelwerth seiner relativen Geschwindigkeit zu allen übrigen Molecülen mit r_z bezeichnen.

Das Verhältniss zwischen diesem speciellen Mittelwerth r_z und dem allgemeinen Mittelwerth $\overline{r}$ muss sich durch eine Function von z darstellen lassen, und wir wollen daher setzen:

(42) $$r_z = \overline{r}\,\varphi(z).$$

Die Function $\varphi(z)$ muss einer Bedingungsgleichung entsprechen, welche sich unmittelbar aus ihrer Definition ergiebt. Da nämlich zur Bestimmung des Mittelwerthes von r_z die Gleichung

$$\overline{r} = \int_0^\infty r_z\,\psi(z)\,dz$$

gilt, so erhält man, indem man für r_z das vorstehende Product einsetzt, die Gleichung

$$\int_0^\infty \varphi(z)\,\psi(z)\,dz = 1.$$

Ausserdem lässt sich in Bezug auf die Function $\varphi(z)$ schon aus allgemeinen Betrachtungen einiges schliessen. Ihr Werth muss mit wachsendem z zunehmen, weil mit wachsender absoluter Geschwindigkeit des betrachteten Molecüls auch seine mittlere relative Geschwindigkeit zu den übrigen Molecülen zunimmt. Es kann aber zwischen $\varphi(z)$ und z nicht eine einfache Proportionalität bestehen. Wenn nämlich $z = 0$ wird, so kann $\varphi(z)$ nicht gleich Null werden, weil die relative Geschwindigkeit eines ruhenden Molecüls zu den übrigen Molecülen nicht Null sein kann, da die letzteren in Bewegung sind. Die mittlere relative Geschwindigkeit eines ruhenden Molecüls zu allen anderen Molecülen ist gleich der mittleren absoluten Geschwindigkeit der letzteren. Wenn z sehr gross wird, so muss die mittlere relative Geschwindigkeit r_z nahe gleich der absoluten Geschwindigkeit des betrachteten Molecüls, also gleich $\overline{u}\,z$ werden, so dass dann $\varphi(z)$ sich dem Werth $\frac{\overline{u}}{\overline{r}}\,z$ nähern muss. Die genauere Bestimmung von $\varphi(z)$ kann nur stattfinden, wenn die das Geschwindigkeitsgesetz darstellende Function $\psi(z)$ bekannt ist. Nimmt man das Maxwell'sche Geschwindigkeitsgesetz an, so erhält man für $\varphi(z)$ folgende Gleichung:

$$(43) \qquad \varphi(z) = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(e^{-\frac{4}{\pi}z^2} + \frac{1+\frac{8}{\pi}z^2}{z}\int_0^z e^{-\frac{4}{\pi}z^2}\,dz\right),$$

wie sich ergiebt, wenn man in Gleichung (42) für $\overline{r}$ den auf S. 43 berechneten Werth, für r_z den auf S. 45, dort mit $\overline{r}_u$ bezeichneten Ausdruck einsetzt, und schliesslich für u wieder nach Gleichung (41) z einführt.

Wenn die Grösse r_z als gegeben betrachtet wird, so kann man leicht die dazu gehörige Anzahl der Stösse, ferner den Mittelwerth der von einem Stosse zum anderen vergehenden Zeit und die mittlere Weglänge bestimmen.

Nehmen wir vorläufig an, das betrachtete Molecül habe während einer Zeiteinheit fortwährend die als gegeben betrachtete absolute Geschwindigkeit $u = u_z$ und daher auch die als gegeben betrachtete relative Geschwindigkeit r_z, so würde dasselbe während der Zeiteinheit die Anzahl P_z von Stössen erleiden, welche bestimmt wird durch die Gleichung (30)

$$(44) \qquad P_z = N\pi\sigma^2 r_z,$$

worin N die Anzahl der Molecüle in der Volumeneinheit bedeutet[1]).

Daraus folgt für die mittlere Zeit, welche zwischen zwei Stössen vergeht, und welche mit τ_z bezeichnet werden möge:

$$(45) \qquad \tau_z = \frac{1}{P_z} = \frac{1}{N\pi\sigma^2 r_z}.$$

Ferner folgt, dass die mittlere Weglänge l_z für ein Molecül, welches fortwährend ein und dieselbe Geschwindigheit u_z hat, bestimmt wird durch die Gleichung

$$(46) \qquad l_z = \frac{u_z}{P_z} = \frac{u_z}{N\pi\sigma^2 r_z}.$$

Setzen wir hierin für u_z das Product $z\overline{u}$, und für r_z den unter (42) festgestellten Ausdruck, so kommt:

$$(46\,a) \qquad l_z = \frac{\overline{u}}{N\pi\sigma^2\overline{r}}\cdot\frac{z}{\varphi(z)} = l\cdot\frac{z}{\varphi(z)}.$$

---

[1]) Die folgenden Stellen sind im Entwurf vielfach geändert und durchcorrigirt. Wir geben dieselben unter möglichster Wahrung des Zusammenhanges, mit theilweiser Benutzung durchstrichener Sätze. D. H.

Nach dem, was oben über die Function $\varphi(z)$ gesagt ist, übersieht man leicht, dass l_z in der Weise mit z zugleich wächst, dass für $z = 0$ auch l_z den Werth 0 hat, und dass für sehr gross werdende Werthe von z die Grösse l_z sich dem Grenzwerthe $\frac{1}{N\pi\sigma^2}$ nähert.

Da nun aber in der Wirklichkeit das Molecül nicht immer eine und dieselbe Geschwindigkeit hat, sondern seine Geschwindigkeit sich von Stoss zu Stoss ändert, und dabei auch seine relative Geschwindigkeit zu den übrigen Molecülen sich in der oben besprochenen Weise von Stoss zu Stoss ändert, so wollen wir statt der Zeiteinheit eine unendlich kleine Zeit dt betrachten. Für eine unendlich kleine Zeit kann man streng genommen nicht von der Anzahl der Stösse sprechen, die das Molecül während derselben erleidet, da zwischen zwei Stössen eine wenn auch kleine, so doch endliche Zeit vergeht. Man muss vielmehr, wenn man sich ganz genau ausdrücken will, statt der Anzahl der Stösse eine andere Grösse einführen, nämlich die *Wahrscheinlichkeit* dafür, dass während der Zeit dt ein Stoss stattfindet. Diese Wahrscheinlichkeit wird durch das Product

$$P_z\, dt$$

dargestellt. Legt man aber mehr Gewicht auf eine bequeme und gleichförmige, als auf eine dem Wortlaute nach durchaus strenge Ausdrucksweise, so kann man unbedenklich im statistischen Sinne sagen: wenn in der Zeiteinheit P_z Stösse stattfinden, so finden in dem Zeitelement dt $P_z dt$ Stösse statt. Der Umstand, dass der Werth des Productes nicht nur kleiner als Eins, sondern sogar unendlich klein ist, hat auf die Anwendbarkeit dieses Ausdruckes keinen wesentlichen Einfluss.

Will man nun für den wirklichen Vorgang, wo die Geschwindigkeit des betrachteten Molecüls und damit auch die Grösse P_z sich von Stoss zu Stoss ändert, die Anzahl der Stösse während der Zeiteinheit bestimmen, so braucht man nur den Differentialausdruck $P_z dt$ für die Zeiteinheit zu integriren und erhält also, wenn man die während der Zeiteinheit wirklich stattfindende Anzahl von Stössen mit P bezeichnet, die Gleichung:

$$(47) \qquad P = \int_0^1 P_z\, dt.$$

Setzt man hierin für P_z seinen in (44) gegebenen Ausdruck, so kommt:

$$P = N\pi\sigma^2 \int_0^1 r_z\, dt,$$

oder, da das hierin vorkommende Integral der Mittelwerth von r ist:

$$P = N\pi\sigma^2 \overline{r},$$

welche Gleichung mit der oben unter (30) gegebenen übereinstimmt.

Will man ferner für ein Molecül, welches seine Geschwindigkeit von Stoss zu Stoss ändert, die mittlere Weglänge l bestimmen, so darf man dazu nicht einfach das Product $l_z\, dt$ für eine Zeiteinheit integriren. Unter der mittleren Weglänge verstehen wir nämlich die Gesammtlänge aller während einer gewissen Zeit, z. B. während einer Zeiteinheit, zurückgelegten Wege, dividirt durch die Anzahl dieser Wege. Wenn nun während des Zeitelements dt die Geschwindigkeit des Molecüls u_z ist, so ist die Anzahl der während dt zurückgelegten Wege $P_z\, dt$ und die Länge eines Weges l_z, und somit ist die von dem Molecül während dt durchlaufene Strecke $l_z P_z\, dt$. Dieser Ausdruck muss für die Zeiteinheit integrirt werden, um die von dem Molecül während der Zeiteinheit im Ganzen durchlaufene Strecke zu erhalten. Zugleich stellt, wie schon gesagt, das Integral von $P_z\, dt$ die Anzahl der Wege dar und wir erhalten somit zur Bestimmung von l die Gleichung:

$$l = \frac{\int_0^1 l_z P_z\, dt}{\int_0^1 P_z\, dt}.$$

Das hierin im Zähler stehende Integral nimmt durch Einführen des unter (46) stehenden Ausdruckes von l_z eine sehr einfache Form an. Es ist nämlich:

$$l_z P_z = \frac{u_z}{P_z} P_z = u_z,$$

und somit kommt

$$\int_0^1 l_z P_z\, dt = \int_0^1 u_z\, dt = \overline{u}.$$

Ferner ist das im Nenner stehende Integral nach (47) einfach durch P zu ersetzen und es kommt daher

$$l = \frac{\overline{u}}{P} = \frac{\overline{u}}{N \pi \sigma^2 \overline{r}},$$

welches die früher unter (26) gegebene Gleichung ist.

Nach den vorstehenden Betrachtungen kann man nun dazu übergehen, noch eine wichtige Bestimmung auszuführen.

Die Geschwindigkeiten der von den Stössen ausgesandten Molecüle befolgen nicht dasselbe Gesetz, wie die gleichzeitig stattfindenden Geschwindigkeiten der im Gase vorhandenen Molecüle, sondern es sind unter den ersteren die grösseren Geschwindigkeiten stärker vertreten als unter den letzteren, weil die schneller bewegten Molecüle häufiger zusammenstossen, als die langsamer bewegten, und daher auch häufiger unter den von den Stössen ausgesandten Molecülen vorkommen. Es muss nun untersucht werden, wie die beiden Geschwindigkeitsgesetze unter einander zusammenhängen.

Die ganze Anzahl der während einer Zeiteinheit ausgesandten Molecüle haben wir in §. 9 mit M bezeichnet und durch folgende dort unter (31) und (36) gegebene Gleichungen bestimmt:

$$M = N^2 \pi \sigma^2 \overline{r} = N \frac{\overline{u}}{l}.$$

Indem wir nun wieder jede einzelne Geschwindigkeit u eines dieser Molecüle nach (37) durch ein Product von der Form $\overline{u}\, z$ bezeichnen, wollen wir festsetzen, dass diejenige Theilzahl von ausgesandten Molecülen, bei denen die Grösse z zwischen den Werthen z und $z + dz$ liegt, durch das Product

$$M\, \Psi(z)\, dz$$

bestimmt werde, so dass $\Psi(z)$ die Function ist, welche das Geschwindigkeitsgesetz für die ausgesandten Molecüle darstellt. Es handelt sich nun darum, die Beziehung zwischen den Functionen $\Psi(z)$ und $\psi(z)$ zu finden.

Dazu kann folgende Betrachtung dienen. Die Zeit, welche ein ausgesandtes Molecül mit der Geschwindigkeit $\overline{u}\, z$ durchschnittlich gebraucht, um wieder mit einem anderen Molecül zusammenzutreffen, d. h. also die Zeit, während welcher die Geschwindigkeit, mit der das Molecül ausgesandt ist, durchschnittlich besteht, haben wir oben durch τ_z bezeichnet. Hieraus folgt,

dass die Anzahl der *gleichzeitig bestehenden*, zwischen $\overline{u}\, z$ und $\overline{u}(z + dz)$ liegenden Geschwindigkeiten durch das Product

$$M\,\Psi(z)\,dz\,.\,\tau_z$$

dargestellt wird. Nun wird aber andererseits die Anzahl der Molecüle, deren gleichzeitig stattfindende Geschwindigkeit zwischen $\overline{u}\, z$ und $\overline{u}(z + dz)$ liegt, durch die Formel S. 75

$$N\,\psi(z)\,dz$$

dargestellt, und wir erhalten also die Gleichung:

$$M\,\Psi(z)\,dz\,.\,\tau_z = N\,\psi(z)\,dz,$$

oder

(48) $$M\,\Psi(z)\,dz = N\,\frac{\psi(z)}{\tau_z}\,dz.$$

Setzen wir hierin für τ_z seinen unter (45) gegebenen Werth, so kommt:

(48 a) $$M\,\Psi(z)\,dz = N\,P\,\psi(z)\,dz = N^2\,\pi\,\sigma^2\,r_z\,\psi(z)\,dz.$$

Man kann auch für τ_z den aus der Gleichung (46) hervorgehenden Werth $\frac{l_z}{\overline{u}\,z}$ setzen, wodurch man erhält:

(49) $$M\,\Psi(z)\,dz = N\,\frac{\overline{u}\,z}{l_z}\,\psi(z)\,dz.$$

Die beiden vorstehenden Ausdrücke kann man auch so schreiben:

(49 a) $$M\,\Psi(z)\,dz = N^2\,\pi\,\sigma^2\,\overline{r}\,\frac{r_z}{\overline{r}}\,\psi(z)\,dz$$

(49 b) $$M\,\Psi(z)\,dz = N\,\frac{\overline{u}}{l}\,\frac{l}{l_z}\,z\,\psi(z)\,dz.$$

Da nun für M folgende Gleichungen gelten:

$$M = N^2\,\pi\,\sigma^2\,\overline{r} = N\,\frac{\overline{u}}{l},$$

so erhält man zur Bestimmung von $\Psi(z)$ die Gleichung:

(50) $$\Psi(z) = \frac{r_z}{\overline{r}}\,\psi(z) = \frac{l}{l_z}\,z\,\psi(z),$$

oder wenn man unter Anwendung der Gleichungen (42) oder (46 a) die Function $\varphi(z)$ einführt, die Gleichung:

(51) $$\Psi(z) = \varphi(z)\,\psi(z).$$

Will man das Maxwell'sche Geschwindigkeitsgesetz anwenden, so hat man für $\psi(z)$ den oben unter (40) und für $\varphi(z)$ den unter (43) gegebenen Ausdruck zu setzen und erhält:

$$(52)\quad \Psi(z) = \frac{8\sqrt{2}}{\pi^2}\left[z^2 e^{-\frac{8}{\pi}z^2} + \left(z + \frac{8}{\pi}z^3\right) e^{-\frac{4}{\pi}z^2} \int_0^z e^{-\frac{4}{\pi}z^2}\, dz\right].$$

ABSCHNITT III.

Ueber die innere Reibung der Gase.

§. 1. Verschiedene auf die Reibung der Gase bezügliche Arbeiten.

Maxwell hat in seiner schon mehrfach citirten Abhandlung vom Jahre 1860 auch die Reibung der Gase behandelt und hat für den Reibungscoefficienten einen Ausdruck abgeleitet, welcher dem Princip nach als richtig anzusehen ist, und demgemäss die Gesetze, welchen die Gasreibung unterworfen ist, richtig dargestellt, aber eine gewisse, den numerischen Werth des Reibungscoefficienten beeinflussende Ungenauigkeit enthält. Es kommt nämlich in der Rechnung einerseits die Geschwindigkeit, andererseits die Weglänge der Molecüle in Betracht. Diese beiden Grössen sind nicht von einander unabhängig, sondern hängen in der Weise von einander ab, dass Molecüle, welche grössere Geschwindigkeiten haben, im Allgemeinen auch längere Wege zurücklegen. Diesen Unterschied hat Maxwell nicht berücksichtigt, sondern hat die beiden Grössen so behandelt, als ob von jeder einzelnen nur der Mittelwerth in Rechnung zu bringen sei. Dadurch wird die Rechnung sehr erleichtert, aber die mathematische Strenge etwas beeinträchtigt.

Nach Maxwell haben viele andere Autoren sich mit der Gasreibung beschäftigt, unter denen ich nur Osc. Em. Meyer[1]) und Tait[2]) hier anführen will, von denen der erstere seinen

---

1) O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase. Breslau 1877. Vergl. ferner Pogg. Ann. 125, 177, 1865.

2) Tait, Trans. Roy. Soc. Edinb. 33, part. I, p. 65, 1885 — 1886.

theoretischen Betrachtungen auch sehr werthvolle experimentelle Untersuchungen hinzugefügt hat, und der letztere die oben erwähnte, in der Maxwell'schen Formel vorkommende Ungenauigkeit einer speciellen Besprechung unterzogen hat.

Im Nachfolgenden möge zunächst eine kurze Entwickelung der betreffenden Gleichung gegeben werden.

§. 2. Feststellung des zu untersuchenden Falles.

Es möge eine Gasmenge gegeben sein, welche neben den unregelmässigen Molecularbewegungen auch eine Bewegung der ganzen Masse besitzt, und zwar eine solche Bewegung, deren Richtung in allen Theilen des Gases gleich, deren Geschwindigkeit aber in verschiedenen Theilen des Gases verschieden ist. In letzterer Beziehung wollen wir noch die vereinfachende Bedingung einführen, dass die Geschwindigkeit sich nur nach einer bestimmten auf der Bewegungsrichtung senkrechten Richtung ändert. Wir wollen die letztere Richtung als x-Richtung und die Bewegungsrichtung als y-Richtung eines rechtwinkeligen Coordinatensystems annehmen, dann können wir die in Bezug auf die Geschwindigkeit gestellte Bedingung dadurch ausdrücken, dass wir sagen, die Geschwindigkeit sei eine Function von x.

Wählen wir nun irgend eine auf der x-Richtung senkrechte Ebene zur Betrachtung aus, welche wir, da der Anfangspunct der Coordinaten willkürlich ist, als die y-z-Ebene des Coordinatensystems annehmen wollen, und bezeichnen wir den Werth, welchen die Geschwindigkeit v in dieser Ebene hat, mit v_0, so können wir für irgend eine andere der y-z-Ebene parallele Ebene, deren Abscisse x ist, den Werth v in der bekannten Weise durch Reihenentwickelung darstellen, nämlich:

$$v = v_0 + \frac{dv}{dx} x + \frac{d^2 v}{dx^2} \frac{x^2}{2} + \text{etc.}$$

Da im Folgenden nur sehr kleine Werthe von x in Betracht kommen werden, welche von der Ordnung der mittleren Weglänge der Molecüle sind, so können wir alle Glieder, welche in Bezug auf x von höherer als erster Ordnung sind, vernachlässigen, und demgemäss setzen:

$$v = v_0 + \frac{dv}{dx} x.$$

Um eine bestimmte Anschauung zu gewinnen, wollen wir annehmen, dass $\frac{dv}{dx}$ positiv sei, was zulässig ist, weil wir die Seite, nach welcher wir x als positiv nehmen wollen, noch frei wählen können.

Da nun die zu beiden Seiten der y-z-Ebene befindlichen Gasmassen verschiedene Geschwindigkeiten haben, so üben sie auf einander eine Kraft aus, welche dahin wirkt, die schneller bewegte Masse in ihrer Bewegung zu verzögern und die langsamer bewegte Masse zu beschleunigen. Diese Kraft, welche die innere Reibung des Gases genannt wird, ist es, um deren Bestimmung es sich im Folgenden handelt.

§. 3. Bewegungszustand nach der kinetischen Gastheorie und insbesondere Verhalten der ausgesandten Molecüle.

Nach der kinetischen Gastheorie haben die Molecüle eines scheinbar ruhenden Gases Molecularbewegungen, welche in unregelmässiger Weise stattfinden und nur den Wahrscheinlichkeitsgesetzen unterworfen sind. Zu diesen nach allen Richtungen gehenden Geschwindigkeiten kommt im gegenwärtigen Falle noch die Geschwindigkeit v nach der positiven y-Richtung hinzu.

Wenn diese letztere Geschwindigkeit innerhalb des Gases überall gleich wäre, so würde sie das Verhalten der Molecüle zu einander gar nicht ändern. Insbesondere würde die Zahl der in einer Raumeinheit während der Zeiteinheit ausgesandten [1]) Molecüle, und das Verhalten dieser Molecüle in Bezug auf die Geschwindigkeit der unregelmässigen Bewegungen in dem bewegten Gase dasselbe sein, wie in einem ruhenden Gase. Dieses Verhalten wollen wir durch folgende Angaben ausdrücken. Die Gesammtzahl der in der Raumeinheit während der Zeiteinheit ausgesandten Molecüle möge wie früher mit M bezeichnet werden, und die Anzahl derjenigen unter ihnen, bei denen die Geschwindigkeiten der unregelmässigen Bewegungen zwischen u und $u + du$ liegen, möge durch den Ausdruck:

$$M\,F(u)\,du\ ^{2})$$

dargestellt werden.

---

[1]) Vergl. S. 73.

[2]) Der Ausdruck $F(u)\,du$ ist identisch mit dem S. 81 aufgestellten $\Psi(z)\,dz$. Die dort angestellte Untersuchung der Function Ψ lässt sich daher

Nun müssen wir weiter betrachten, wie bei einem Gase, in dem die Massenbewegung nicht überall gleich, sondern an verschiedenen Stellen in der oben beschriebenen Weise verschieden ist, die nach den Stössen ausgesandten Molecüle sich verhalten. Wir wählen zur Betrachtung statt der Raumeinheit den Raum einer unendlich dünnen Schicht zwischen zwei Ebenen, deren Abscissen x und $x + dx$ sind. Wenn wir von dieser Schicht ein Stück nehmen, welches einer Flächeneinheit der Grenzfläche entspricht, so ist der Rauminhalt dieses Stückes der Schicht einfach dx, und die von diesem Stücke der Schicht während der Zeiteinheit ausgesandten Molecüle, deren Geschwindigkeiten zwischen u und $u + du$ liegen, würden, wenn die Massenbewegung in allen Theilen des Gases gleich wäre, durch

$$MF(u)\,du\,dx$$

dargestellt werden. Nun fragt es sich aber, wie dieser Ausdruck sich dadurch ändert, dass die Massenbewegung nicht in allen Theilen des Gases gleich ist.

Dazu müssen wir zunächst einige allgemeine Betrachtungen über das Verhalten der Molecüle beim Zusammenstosse anstellen. Dieses Verhalten ist nicht vollständig dasselbe, wie das Verhalten zusammenstossender elastischer Kugeln, indessen kann man doch in vielen Beziehungen einen nützlichen Einblick in das Verhalten der Molecüle gewinnen, wenn man von der Betrachtung elastischer Kugeln ausgeht. Die gegenseitige Einwirkung zweier elastischer Kugeln beim Zusammenstosse ist in recht übersichtlicher Weise in der oben erwähnten Abhandlung von Maxwell zusammengestellt. Ich will hier nur einige Sätze, welche auch sonst als hinlänglich bekannt zu betrachten sind, anführen.

Wenn zwei gleiche elastische Kugeln mit gleicher Geschwindigkeit in entgegengesetzter Richtung fliegen, und zwar so, dass ihre Mittelpuncte sich in derselben Geraden bewegen, und die Kugeln daher central zusammenstossen, so prallen sie in der Weise von einander ab, dass jede Kugel mit gleicher Geschwindigkeit nach der Richtung zurückfliegt, aus der sie gekommen ist. Bewegen sich die Kugeln aber vor dem Stosse zwar in entgegengesetzter Richtung, aber so, dass die Wege ihrer Mittelpuncte

---

unmittelbar auf die Function F übertragen; insbesondere geht dadurch die Gleichung (48a), unter Berücksichtigung der Bemerkung S. 75, über in: $MF(u) = NPf(u)$. D. H.

nicht in derselben Geraden, sondern in zwei parallelen Geraden liegen, und dass folglich die Kugeln excentrisch zusammenstossen, so prallen sie zwar wieder mit gleichen Geschwindigkeiten auseinander, und die Centra bewegen sich wieder nach entgegengesetzten Seiten in zwei parallelen Geraden, aber die Richtung dieser Geraden ist nicht dieselbe, wie die Richtung derjenigen Geraden, in welchen sich die Centra vor dem Stosse bewegten. Die neue Richtung hängt von der Lage ab, welche der Punct des Zusammentreffens in den beiden Oberflächen hat, und da die Kugeln in unendlich vielen verschiedenen Puncten ihrer Oberflächen zusammentreffen können, so findet auch in den Richtungen des Auseinanderprallens eine unendliche Mannichfaltigkeit statt, und es lässt sich leicht beweisen, dass *jede mögliche Richtung im Raume für die Bewegungen der Kugeln nach dem Stosse gleich wahrscheinlich ist.*

Sei nun allgemein angenommen, die beiden gleichen Kugeln bewegen sich vor dem Stosse *mit beliebigen Geschwindigkeiten nach beliebigen Richtungen.* Dann zerlegen wir uns die Bewegung jeder Kugel in zwei Componenten. Als erste Componente nehmen wir die Bewegung des gemeinsamen Schwerpunctes beider Kugeln, dann ist die zweite Componente die relative Bewegung der betreffenden Kugel gegen den gemeinsamen Schwerpunct. Die erstere Bewegung ist für beide Kugeln gleich gross und gleich gerichtet, die letztere für beide Kugeln gleich gross und entgegengesetzt. Die erstere wird durch den Stoss nicht geändert; die letztere dagegen wird gerade in derselben Weise geändert, als ob sie allein vorhanden wäre und die gemeinsame Bewegung gar nicht stattfände. In Bezug auf sie gilt dasselbe, was vorher von dem Falle gesagt wurde, wo zwei Kugeln sich in parallelen Geraden gegen einander bewegen und durch den Stoss je nach dem Puncte des Zusammentreffens verschiedene Richtungen annehmen können. Hieraus sieht man, in wie weit bei unregelmässig zusammenstossenden Kugeln die Bewegungen nach den Stössen von denen vor den Stössen abhängen, und in wie weit sie von ihnen unabhängig sind. *Die Bewegung jeder Kugel besteht aus zwei Componenten, von denen die erste nach Grösse und Richtung durch die Bewegungen vor dem Stosse vollständig bestimmt ist, und die zweite ebenfalls eine bestimmte Grösse hat, aber unendlich viele verschiedene Richtungen haben kann, und zwar so, dass jede Richtung im Raume gleich wahrscheinlich ist.*

Indem wir dieses Resultat auf die unter den Molecülen stattfindenden Stösse anwenden, können wir annehmen, dass auch hier von den Bewegungen, welche zwei zusammenstossende Molecüle vor dem Stosse haben, nur der den beiden Molecülen gemeinsame Theil, nämlich die Bewegung des gemeinsamen Schwerpunctes, nach Grösse und Richtung ungeändert bleibt, während die zweite Componente der Bewegungen ihre Richtung in so verschiedenen Weisen ändern kann, dass für sie jede Richtung im Raume gleich wahrscheinlich ist.

Betrachten wir nun die ganze Menge der Molecüle, welche während der Zeiteinheit in unserer unendlich dünnen Schicht zusammenstossen, so sind diese theils von der positiven, theils von der negativen Seite in die Schicht gelangt. Bei den von der positiven Seite kommenden Molecülen hat die Geschwindigkeit v einen grösseren Werth als den, welcher der Lage der Schicht entspricht, und bei den von der negativen Seite kommenden Molecülen einen kleineren Werth. Bilden wir daher für alle in der Schicht zusammenstossende Molecüle den Mittelwerth von v, so erhalten wir einen Werth, welcher dem der Lage der Schicht entsprechenden Werthe so nahe gleich ist, dass der noch bleibende Unterschied nur eine Grösse sein kann, welche in Bezug auf die mittlere Weglänge von höherer Ordnung ist, als die bei den einzelnen Molecülen vorkommenden Unterschiede, und daher vernachlässigt werden kann.

Dasselbe, was von den zusammenstossenden Molecülen gilt, gilt auch von den ausgesandten Molecülen, und wir können daher den Bewegungszustand der von einem der Flächeneinheit entsprechenden Stück der Schicht ausgesandten Molecüle in folgender Weise mathematisch bestimmen. Die Anzahl derjenigen Molecüle, bei welchen die nach allen Richtungen gehenden Molecularbewegungen Geschwindigkeiten haben, die zwischen u und $u + du$ liegen, wird durch

$$M F(u)\, du\, dx$$

dargestellt. Zu diesen nach allen Richtungen gehenden Bewegungen kommt noch eine nach der y-Richtung gehende Bewegung, welche für alle betreffenden Molecüle eine gemeinsame Geschwindigkeit hat, nämlich die der Lage der Schicht entsprechende Geschwindigkeit v.

§. 4. Eliminirung des Einflusses, welchen der Unterschied der Massenbewegung auf den Durchgang der Molecüle durch das Gas ausübt.

Nachdem der Bewegungszustand der von einer unendlich dünnen Schicht ausgesandten Molecüle festgestellt ist, handelt es sich weiter darum, zu bestimmen, wie viele von diesen Molecülen bis zur yz-Ebene gelangen, ohne vorher von anderen Molecülen aufgefangen zu werden.

Wir beschränken uns zunächst auf die Betrachtung solcher Molecüle, deren Moleculargeschwindigkeiten, abgesehen von der Massenbewegung, zwischen u und $u + du$ liegen, und deren Anzahl

$$M F(u)\, du\, dx$$

ist. Da diese Molecüle sich nach allen möglichen Richtungen bewegen, wollen wir von ihnen wieder nur einen unendlich kleinen Bruchtheil betrachten, welcher bestimmt vorgeschriebene Richtungen hat. Um die Bewegungsrichtung eines Molecüls angeben zu können, führen wir die Winkel ϑ und φ ein. ϑ soll den Winkel mit der x-Richtung bedeuten; da aber die yz-Ebene von der Schicht, welche die Molecüle aussendet, nach der negativen Seite liegt, so wollen wir unter ϑ den Winkel zwischen der Bewegungsrichtung des Molecüls und der *negativen* x-Richtung verstehen. Ferner wollen wir eine Ebene durch die x-Richtung und die Bewegungsrichtung des Molecüls, und eine andere Ebene durch die x-Richtung und die y-Richtung legen und den Winkel zwischen diesen beiden Ebenen mit φ bezeichnen. Durch diese beiden Winkel ist die Bewegungsrichtung des Molecüls bestimmt, und der zur Betrachtung ausgewählte Bruchtheil der ganzen Molecülzahl soll dadurch bestimmt sein, dass diese Winkel Werthe haben, die zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ und zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ liegen.

Die Anzahl der Molecüle, bei denen die Winkel zwischen diesen Grenzen liegen, verhält sich zur ganzen Anzahl, bei denen die Winkel beliebig sind, wie $\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$ zu 4π. Demnach wird die Anzahl der Molecüle, welche von der unendlich dünnen Schicht ausgesandt werden, und bei denen die Moleculargeschwindigkeiten zwischen u und $u + du$ liegen, und bei denen zugleich

die Winkel zwischen den vorher angegebenen Grenzen liegen, durch folgende Formel dargestellt:

$$M F(u)\, d u\, d x \frac{\sin \vartheta\, d \vartheta\, d \varphi}{4 \pi}.$$

Um nun zu bestimmen, wie viele von diesen Molecülen zur Ebene $y z$ gelangen, ohne von anderen Molecülen aufgefangen zu werden, wollen wir einen anderen Ausdruck, als den in Abschnitt II, S. 71 entwickelten in Anwendung bringen, indem wir statt der Länge des zu durchlaufenden Weges die zur Durchlaufung desselben nöthige Zeitdauer in Betracht ziehen. Bezeichnen wir für unsere Molecüle, welche die Eigengeschwindigkeit u haben, die mittlere relative Geschwindigkeit zu den anderen Molecülen mit r_u [1]), so werden wir die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein bestimmtes von ihnen während einer Zeit t_1 nicht aufgefangen wird, für den Fall, dass r_u von der Zeit unabhängig wäre, durch den Ausdruck $e^{-P t_1}$ darstellen können [2]), worin P, die Zahl der Stösse in der Zeiteinheit, nach der Gleichung (44) des vorigen Abschnittes folgende Bedeutung hat:

$$P = N \pi \sigma^2 r_u. \tag{1}$$

Wenn aber r_u und somit auch P von der Zeit abhängig ist, so müssen wir statt des vorigen Ausdruckes den folgenden bilden:

$$e^{-\int_0^{t_1} P\, d t}.$$

Falls keine Massenbewegung vorhanden wäre, sondern nur die Molecularbewegungen beständen, würde r_u einen von der Bewegungszeit unabhängigen Werth haben, und wir würden daher denjenigen Theil der oben besprochenen ausgesandten Molecüle, welcher wirklich an der $y z$-Ebene anlangt, und sie durchschreitet, durch

$$M F(u)\, d u\, d x \frac{\sin \vartheta\, d \vartheta\, d \varphi}{4 \pi} e^{-P t_1}$$

darstellen.

---

1) Der hier gebrauchte Index u ist ganz gleichbedeutend mit dem im vorigen Abschnitt gebrauchten Index z. D. H.

2) Dieser Ausdruck ergiebt sich, wenn man in die Gleichung (29) des vorigen Abschnittes für s, den durchlaufenen Weg, seinen Werth $u\, t_1$, und für die Weglänge l aus der Gleichung (46) den Werth $\frac{u}{P}$ einsetzt. D. H.

In unserem gegenwärtigen Falle aber kommt zu der Molecularbewegung noch die Massenbewegung. Da diese nach der y-Richtung geht, so hat sie auf die x-Componente der Geschwindigkeit des betrachteten Molecüls keinen Einfluss, und die Zeit, welche das Molecül gebraucht, um von der unendlich dünnen Schicht bis zu der um die Strecke x von ihr entfernten yz-Ebene zu gelangen, wird daher durch das Hinzukommen der Massenbewegung nicht geändert, sondern behält den mit t_1 bezeichneten Werth. Anders verhält es sich jedoch mit der mittleren relativen Geschwindigkeit. Wenn die Massenbewegung in allen Theilen des Gases gleich wäre, so würde sie auf die mittlere relative Geschwindigkeit eines Molecüls zu den übrigen Molecülen keinen Einfluss haben. Da nun aber der Annahme nach die Geschwindigkeit der Massenbewegung mit wachsendem x zunimmt, so hat das betrachtete Molecül, welches von der unendlich dünnen Schicht mit der Abscisse x ausgeht, eine etwas grössere Massenbewegung, als in dem Zwischenraume zwischen der Schicht und der yz-Ebene herrscht. Dieser Unterschied muss in Betracht gezogen werden.

Der grösste Werth, welchen dieser Unterschied erreicht, findet bei der yz-Ebene statt, und hier ist er gleich $\frac{dv}{dx}x$. Da die hierbei in Betracht kommenden Werthe von x nur sehr klein, nämlich von der Ordnung der mittleren Weglänge sind, so ist auch der in Rechnung zu ziehende Unterschied der Massenbewegung immer nur so klein, dass wir bei einer Reihenentwickelung nach Potenzen dieser Grössen nur die erste Potenz zu berücksichtigen brauchen und die höheren Potenzen vernachlässigen können.

Betrachten wir nun, was dieser zu der Molecularbewegung hinzukommende Unterschied der Massenbewegung für einen Einfluss auf den zu behandelnden Ausdruck hat, so besteht derselbe darin, dass wegen dieses Unterschiedes die mittlere relative Geschwindigkeit des betrachteten Molecüls zu den anderen Molecülen an den verschiedenen Stellen des von dem Molecül durchlaufenen Raumes verschieden ist, und dass somit r_u als eine Function der Zeit zu behandeln ist. Wir haben also zur Darstellung der Anzahl von Molecülen, welche bis zur yz-Ebene gelangen, folgenden Ausdruck zu bilden:

$$MF(u)\,du\,dx\,\frac{\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi}{4\pi}\,e^{-\int_0^{t_1} P\,dt}.$$

Wollte man das hier im Exponenten vorkommende Integral für jeden einzelnen Werth der Grösse u, ϑ und φ mathematisch genau bestimmen, so würde das grosse Weitläufigkeiten machen; indessen kann man durch eine einfache geometrische Betrachtung zu einem Ergebnisse gelangen, welches zu einer grossen Vereinfachung führt. Da nämlich die Massenbewegung die Richtung der y-Axe hat, so hängt der Einfluss, welchen der Unterschied der Massenbewegung auf die Grösse r_u und damit auf den ganzen in Betracht kommenden Ausdruck hat, von dem Winkel φ ab. Für zwei Werthe von φ, deren Cosinuse entgegengesetzte Vorzeichen und gleiche absolute Werthe haben, findet auch jener Einfluss im Allgemeinen in entgegengesetztem Sinne statt, und ist, absolut genommen, so nahe gleich, dass die etwa vorhandene Abweichung nur eine Grösse von höherer als erster Ordnung in Bezug auf den wirksamen Unterschied der Massenbewegung ist.

Daraus folgt weiter, dass, wenn man den vorstehenden Ausdruck nach φ von 0 bis 2π integrirt, in diesem Integral die in entgegengesetztem Sinne wirkenden Einflüsse des Unterschiedes der Massenbewegung sich soweit aufheben, dass die Gesammtwirkung dieser Einflüsse ebenfalls eine Grösse von höherer als erster Ordnung in Bezug auf den Unterschied der Massenbewegung und daher auch in Bezug auf die mittlere Weglänge ist.

Da wir nun festgesetzt haben, dass Grössen von solcher Kleinheit in unseren Rechnungen vernachlässigt werden sollen, so können wir bei der Integration nach φ der Grösse r_u denjenigen constanten Werth beilegen, welcher gelten würde, wenn die Massenbewegung in allen Theilen des Gases gleich wäre. Dann erhalten wir durch diese Integration folgenden Ausdruck:

$$\frac{1}{2}\, M\, F(u)\, du\, dx\, sin\,\vartheta\; d\vartheta\; e^{-r t_1}.$$

§. 5. Positive Bewegungsgrösse der Massenbewegung, welche durch die yz-Ebene geht.

Bei der weiteren Behandlung des Gegenstandes wollen wir den Gang der Betrachtung etwas ändern.

Zunächst möge statt der Zeit t_1 die Grösse x eingeführt werden. Unter t_1 wird diejenige Zeit verstanden, welche ein Molecül, dessen Molecularbewegung die Geschwindigkeit u und eine

Richtung hat, die mit der negativen x-Richtung den Winkel ϑ bildet, gebraucht, um von seiner Ausgangsschicht bis zur yz-Ebene zu gelangen. Zur Bestimmung dieser Zeit müssen wir die in die negative x-Richtung fallende Componente der Geschwindigkeit des Molecüls kennen. Auf diese Componente hat, wie schon oben gesagt, die Massenbewegung, welche nach der y-Richtung geht, keinen Einfluss, sondern sie bestimmt sich einfach aus der Molecularbewegung und wird durch das Product $u \cos\vartheta$ dargestellt. Da nun die unendlich dünne Schicht, von welcher das Molecül ausgeht, um die Strecke x von der yz-Ebene entfernt ist, so erhalten wir für die Zeit t_1 die Gleichung:

$$(2) \qquad t_1 = \frac{x}{u \,.\cos\vartheta}.$$

Demnach können wir die Anzahl der den Differentialen dx, du und $d\vartheta$ entsprechenden Molecüle, welche, ohne von anderen Molecülen aufgefangen zu werden, bis zur yz-Ebene gelangen und dieselbe durchschreiten, durch folgenden Ausdruck darstellen:

$$\frac{1}{2}\, M F(u)\, du\, dx \sin\vartheta\, d\vartheta\, e^{-\frac{Px}{u\cos\vartheta}}.$$

Wir haben aber im Folgenden nicht nur die *Anzahl* dieser Molecüle zu betrachten, sondern die positive Bewegungsgrösse ihrer Massenbewegung. Die Geschwindigkeit der Massenbewegung ist in der Schicht, von welcher die Molecüle ausgehen, um $\frac{dv}{dx}x$ grösser als in der yz-Ebene, und demgemäss führt jedes dieser Molecüle beim Durchgange durch die yz-Ebene einen Ueberschuss von positiver Bewegungsgrösse mit sich, welcher, wenn m die Masse des Molecüls bedeutet, durch das Product

$$m \frac{dv}{dx} x$$

dargestellt wird, und überträgt dieselbe von der an der positiven Seite der Ebene befindlichen Gasmasse zu der an der negativen Seite befindlichen. Der ganze der vorstehenden Molecülzahl entsprechende positive Bewegungsüberschuss, welcher von der positiven zur negativen Seite übertragen wird, ist daher

$$\frac{1}{2}\, M m \frac{dv}{dx} F(u)\, du\, dx \sin\vartheta\, d\vartheta\, x \,.\, e^{-\frac{Px}{u\cos\vartheta}}.$$

Um diesen Ausdruck dahin zu erweitern, dass er sich nicht mehr auf die Differentiale dx, du und $d\vartheta$, sondern auf sämmtliche vorkommende Werthe von x, u und ϑ bezieht, müssen wir ihn nach x von 0 bis ∞, nach u ebenfalls von 0 bis ∞, und nach ϑ von 0 bis $\frac{\pi}{2}$ integriren.

Durch die Integration nach x geht der Ausdruck über in:

$$\frac{1}{2} Mm \frac{dv}{dx} F(u)\, du \sin\vartheta\, d\vartheta \frac{u^2 \cos^2\vartheta}{P^2},$$

und sodann durch die Integration nach ϑ in:

$$\frac{1}{6} Mm \frac{dv}{dx} \frac{u^2 F(u)\, du}{P^2}.$$

Die Integration nach u wollen wir vorläufig nur andeuten, indem wir setzen:

$$\frac{1}{6} Mm \frac{dv}{dx} \int_0^\infty \frac{u^2 F(u)\, du}{P^2}.$$

§. 6. Ausdruck des Reibungscoefficienten.

Einen ganz entsprechenden Ausdruck, wie den am Schluss des vorigen Paragraphen stehenden, erhält man auch für die Molecüle, welche von der negativen zur positiven Seite durch die yz-Ebene gehen. Man sieht nämlich leicht, dass man alle vorstehenden Betrachtungen auch auf diesen Fall anwenden kann, wenn man die x-Richtung nach der entgegengesetzten Seite als positiv annimmt, wodurch sich nur das Vorzeichen von $\frac{dv}{dx}$ ändert. Man erhält also für diese Molecüle den Ausdruck:

$$-\frac{1}{6} Mm \frac{dv}{dx} \int_0^\infty \frac{u^2 F(u)\, du}{P^2}.$$

Zieht man den letzten Ausdruck von dem vorhergehenden ab, so erhält man für die Differenz, welche wir mit H bezeichnen wollen, folgenden Werth:

$$(3) \qquad H = \frac{1}{3} Mm \frac{dv}{dx} \int_0^\infty \frac{u^2 F(u)\, du}{P^2}.$$

Diese Grösse stellt den während der Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit der yz-Ebene stattfindenden Austausch von Bewegungsgrösse nach der y-Richtung dar, indem sie angiebt, um wie viel die an der positiven Seite liegende Gasmasse mehr Bewegungsgrösse nach der anderen Seite hin abgiebt, als sie von dort zurück empfängt.

Diese Bewegungsgrösse ist zugleich das Maass der Kraft, welche die an der einen Seite der yz-Ebene liegende Gasmasse auf die an der anderen Seite liegende nach der y-Richtung ausübt, und welche als *innere Reibung* bezeichnet wird. Da diese Reibung dem Differentialcoefficienten der Geschwindigkeit $\frac{dv}{dx}$ proportional ist, so können wir die Gleichung

$$H = \eta \frac{dv}{dx} \tag{4}$$

bilden, worin η die Grösse ist, welche man den *Reibungscoefficienten* nennt. Setzen wir den so gegebenen Werth von H in die vorige Gleichung ein, so erhalten wir zur Bestimmung von η die Gleichung:

$$\eta = \frac{1}{3} M m \int_0^\infty \frac{u^2 F(u)\, du}{P^2}. \tag{5}$$

Diesem Ausdruck von η können wir noch eine andere Form geben. Zwischen den Functionen $F(u)$ und $f(u)$, welche die Geschwindigkeitsgesetze für die ausgesandten Molecüle und die gleichzeitig bestehenden Bewegungen darstellen, gilt folgende (S. 86 und 87, Anm. d. H., abgeleitete) Gleichung:

$$MF(u)\,du = NPf(u)\,du.$$

Hierdurch lässt sich die vorige Gleichung umformen in:

$$\eta = \frac{1}{3} N m \int_0^\infty \frac{u^2}{P} f(u)\, du. \tag{6}$$

Hierin wollen wir noch für P seinen in (1) gegebenen Werth $N\pi\sigma^2 r_u$ setzen, wodurch die Gleichung übergeht in:

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{m}{\pi\sigma^2} \int_0^\infty \frac{u^2}{r_u} f(u)\, du. \tag{7}$$

§. 7. Verhalten des vorstehenden Ausdrucks.

Aus dem Umstande, dass in diesem Ausdrucke die Grösse N nicht vorkommt, ergiebt sich ein merkwürdiges Resultat, welches schon Maxwell bei seinen ersten theoretischen Betrachtungen der inneren Reibung gefunden hat, dass nämlich die Grösse des Reibungscoefficienten von der Dichtigkeit des Gases unabhängig ist. Man kann dieses daraus erklären, dass bei verdünnten Gasen die mittlere Weglänge der Molecüle grösser ist, wodurch die gegenseitige Einwirkung der zu beiden Seiten einer gedachten Ebene liegenden Gasmassen vermehrt wird, und dass diese Vermehrung die durch die geringere Anzahl der vorhandenen Molecüle veranlasste Verminderung der Einwirkung aufhebt. Dabei ist aber zu bemerken, dass dieser Satz nicht bis zu jeder beliebigen Verdünnung des Gases angewandt werden darf, wodurch man zu dem widersinnigen Resultate kommen würde, dass auch im leeren Raume eine ebenso grosse Reibung stattfinde, als in einem mit Gas gefüllten Raume. Dass eine so weitgehende Anwendung des Satzes unzulässig ist, ergiebt sich daraus, dass bei den obigen Entwickelungen, aus denen der Satz hervorgegangen ist, vorausgesetzt wurde, dass die mittlere Weglänge der Molecüle so klein sei, dass man höhere Potenzen derselben gegen die erste Potenz vernachlässigen könne. Wenn nun bei der Verdünnung des Gases die mittlere Weglänge grösser wird, so gelangt man schliesslich zu solchen Werthen derselben, bei denen die Vernachlässigung der höheren Potenzen nicht mehr zulässig ist, und für einen solchen Grad der Verdünnung dürfen auch die entwickelten Formeln nicht mehr angewandt werden.

Man kann dem Ausdrucke von η noch eine andere Form geben, in welcher statt der durch die Beschaffenheit der Molecüle bestimmten Grösse $\frac{m}{\pi\sigma^2}$ eine andere von der Natur des Gases abhängige Grösse vorkommt, nämlich die im vorigen Abschnitte behandelte mittlere Weglänge der Molecüle. Dazu multipliciren und dividiren wir den vorstehenden Ausdruck durch $N\frac{\overline{r}}{u}$ [1]), so dass wir erhalten:

[1]) Vergl. Gleichung (26) des zweiten Abschnittes.

$$(8)\qquad \eta = \frac{1}{3}\,\frac{N m}{N \pi \sigma^2 \frac{\bar{r}}{\bar{u}}} \cdot \frac{\bar{r}}{\bar{u}} \int_0^\infty \frac{u^2}{r_u} f(u)\,d u.$$

Nun bedeutet $N m$ die in der Raumeinheit des Gases enthaltene Masse, also die Dichte des Gases, welche mit δ bezeichnet werden möge, und $N \pi \sigma^2 \frac{\bar{r}}{\bar{u}}$ ist der reciproke Werth der mittleren Weglänge, welchen wir mit l bezeichnet haben, und es kommt also:

$$(9)\qquad \eta = \frac{1}{3}\,\delta\, l\, \frac{\bar{r}}{\bar{u}} \int_0^\infty \frac{u^2}{r_u} f(u)\,d u.$$

Dieser Ausdruck erinnert an den von Maxwell für η aufgestellten Ausdruck. Die Maxwell'sche Gleichung lautet nämlich (Phil. Mag. [4] 19, p. 31, 1860):

$$\eta = \frac{1}{3}\,\delta\, l\, \bar{u}.$$

Die Abweichung dieser Gleichung von der vorstehenden erklärt sich auf folgende Weise. Das Integral

$$\int_0^\infty \frac{u^2}{r_u} f(u)\,d u$$

bedeutet den Mittelwerth des Bruches $\frac{u^2}{r_u}$, also die Grösse, welche nach unserer Bezeichnungsweise so zu schreiben ist: $\overline{\left(\frac{u^2}{r_u}\right)}$. Maxwell aber hat das Versehen gemacht, dass er diesen Bruch überhaupt nicht in solcher Weise bildet, dass darin u und r_u als veränderliche Grössen angesehen werden, so dass von dem Bruche nachträglich erst der Mittelwerth genommen werden muss, sondern er hat von vornherein nur mit dem Mittelwerth der Grössen u und r_u operirt und aus diesen hat er den Bruch

$$\frac{(\bar{u})^2}{\bar{r}}$$

gebildet. Setzen wir diesen Bruch in die Gleichung (9) an die Stelle des Integrals ein, so erhalten wir:

$$\eta = \frac{1}{3}\,\delta\,l\,\frac{\bar{r}}{\bar{u}}\,\frac{(\bar{u})^2}{\bar{r}} = \frac{1}{3}\,\delta\,l\,\bar{u},$$

welches die Maxwell'sche Gleichung ist.

§. 8. Bestimmung des in dem Ausdruck von η vorkommenden Integrals unter Anwendung des Maxwell'schen Geschwindigkeitsgesetzes.

Was nun den richtigen Werth jenes Integrals anbetrifft, so kann derselbe natürlich nur dann bestimmt werden, wenn die Function $f(u)$, welche das Geschwindigkeitsgesetz der Molecularbewegungen darstellt, bekannt ist.

Um eine Vorstellung von den aus solchen Rechnungen hervorgehenden Resultaten zu erhalten, wollen wir das von Maxwell aufgestellte Geschwindigkeitsgesetz in Anwendung bringen, nach welchem, wie in Gleichung (10) des ersten Abschnittes, zu setzen ist:

(10) $$f(u) = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}}\, u^2\, e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}.$$

Der diesem Gesetze entsprechende Werth von r_u lässt sich aus einer von Maxwell schon entwickelten Formel ableiten, die wir im ersten Abschnitt besprochen haben. Dort erhielten wir als Gleichung (17):

(11) $$r_u = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} + \frac{2u^2 + \alpha^2}{u\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{u}{\alpha}} e^{-z^2}\, dz.$$

Setzen wir nun in das in Rede stehende, in dem Ausdrucke von η vorkommende Integral für $f(u)$ und r_u die unter (10) und (11) gegebenen Ausdrücke ein, so kommt:

(12) $$\int_0^\infty \frac{u^2}{r_u} f(u)\, du = \frac{4}{\alpha^3} \int_0^\infty \frac{u^5 e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}\, du}{\alpha u\, e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} + (2u^2 + \alpha^2) \int_0^{\frac{u}{\alpha}} e^{-z^2}\, dz}$$

Führt man hierin noch das Zeichen ω ein mit der Bedeutung

$$\omega = \frac{u}{\alpha},$$

so geht die Gleichung über in:

$$(13) \int_0^\infty \frac{u^2}{r_u} f(u)\,du = 4\alpha \int_0^\infty \frac{\omega^5 e^{-\omega^2}\,d\omega}{\omega e^{-\omega^2} + (2\omega^2 + 1)\int_0^\omega e^{-z^2}\,dz}.$$

Zur Berechnung des in diesem Ausdrucke vorkommenden Integrals und anderer damit verwandter Integrale hat Tait[1]) seine oben citirte Abhandlung mit sehr werthvollen numerischen Tabellen versehen, aus welchen sich ergiebt, dass das vorstehende Integral den Zahlenwerth 0,2095 hat, woraus sich ergiebt:

$$(14) \qquad \int_0^\infty \frac{u^2}{r_u} f(u)\,du = 0{,}838\,\alpha.$$

Die hierin vorkommende Grösse α bestimmt die Lebhaftigkeit der Molecularbewegungen und kann durch verschiedene von den Geschwindigkeiten u abhängige Mittelwerthe ersetzt werden.

Wir wollen dazu zunächst das arithmetische Mittel aller gleichzeitig vorhandenen Werthe von u, also die von uns durch $\bar{u}$ bezeichnete Grösse wählen. Nach Maxwell ist, wie in Gleichung (12) des ersten Abschnittes:

$$\bar{u} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}},$$

und somit:

$$\alpha = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\,\bar{u} = 0{,}8862\,\bar{u}.$$

Dieses in die obige Gleichung eingesetzt, giebt:

$$\int_0^\infty \frac{u^2}{r_u} f(u)\,du = 0{,}7427\,\bar{u}.$$

Was ferner den in Gleichung (8) vorkommenden Bruch $\frac{\bar{r}}{\bar{u}}$ anbetrifft, so giebt das Maxwell'sche Geschwindigkeitsgesetz für diesen den Werth $\sqrt{2}$[2]), woraus sich ergiebt:

$$\frac{\bar{r}}{\bar{u}} \int_0^\infty \frac{u^2}{r_u} f(u)\,du = 1{,}0504\,\bar{u}.$$

---

[1]) Tait, l. c., p. 95.

[2]) Vergl. S. 65. D. H.

Durch Einsetzung dieser beiden Werthe in die Gleichung (8) und (9) erhält man:

(15) $$\eta = 0{,}2476 \frac{m}{\pi \sigma^2} \bar{u}$$

(16) $$\eta = 0{,}3501\, \delta\, l\, \bar{u}.$$

Man kann aber statt des arithmetischen Mittels aller gleichzeitig stattfindenden Werthe von u auch einen anderen Werth wählen, welcher, wenn er an die Stelle der verschiedenen Werthe von u gesetzt wird, irgend eine besonders wichtige Wirkung des Gases richtig darstellt. Eine solche Wirkung ist die von dem Gase ausgeübte Expansivkraft, und diese wird nicht durch das arithmetische Mittel aus den Geschwindigkeiten, sondern durch das arithmetische Mittel aus den Quadraten der Geschwindigkeiten dargestellt. Man muss also, wenn man die verschiedenen Geschwindigkeiten durch eine einzelne Grösse ersetzen will, welche dieselbe Expansivkraft giebt, dazu die Grösse $\sqrt{\overline{u^2}}$ wählen.

Nun ist nach Maxwell, gemäss der Gleichung (12) des ersten Abschnittes:

$$\overline{u^2} = \frac{3}{2} \alpha^2,$$

und somit:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt{\overline{u^2}}.$$

Mit Hülfe dieses Werthes erhält man aus (14):

$$\int_0^\infty \frac{u^2}{r_u} f(u)\, du = 0{,}6842 \sqrt{\overline{u^2}},$$

$$\frac{\bar{r}}{\bar{u}} \int_0^\infty \frac{u^3}{r_u} f(u)\, du = 0{,}9676 \sqrt{\overline{u^2}}.$$

Durch Einsetzen dieser Werthe gehen die obigen zur Bestimmung von η dienenden Gleichungen (8) und (9) über in:

(17) $$\eta = 0{,}2281 \frac{m}{\pi \sigma^2} \sqrt{\overline{u^2}}$$

(18) $$\eta = 0{,}3225\, \delta\, l \sqrt{\overline{u^2}}.$$

§. 9. Weitere Umformungen des gewonnenen Ausdruckes.

In Abschnitt I. ist folgende unter (3), S. 33 gegebene Gleichung abgeleitet:

$$p = \frac{n m \overline{u^2}}{3 v},$$

worin v das von einer beliebigen Menge des Gases eingenommene Volumen und n die Anzahl der Molecüle derselben bedeutet; hieraus ergiebt sich, wenn N, wie früher, die Anzahl der Molecüle in der Volumeneinheit darstellt:

$$p = \frac{N m \overline{u^2}}{3},$$

und somit:

$$\overline{u^2} = 3 \frac{p}{N m} = 3 \frac{p}{\delta}.$$

Durch Anwendung dieser Ausdrücke gehen die Gleichungen (17) und (18) über in:

$$(19) \qquad \eta = 0{,}395 \frac{\sqrt{m}}{\pi \sigma^2} \sqrt{\frac{p}{N}},$$

$$(20) \qquad \eta = 0{,}559\, l \sqrt{p \delta}.$$

Für den Fall, dass das betreffende Gas dem vollkommenen Gaszustande hinlänglich nahe ist, um das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz anwenden zu können, kann man setzen:

$$(21) \qquad \frac{p}{N} = \frac{p_0}{N_0} \frac{T}{T_0},$$

worin p_0 und T_0 einen willkürlich gewählten Druck und eine willkürlich gewählte Temperatur, und N_0 die Anzahl der unter diesem Drucke und bei dieser Temperatur in der Volumeneinheit enthaltenen Molecüle bedeuten. Wenn das betreffende Gas bei der Temperatur des Gefrierpunctes unter dem Drucke einer Atmosphäre bestehen kann, so kann man diesen Druck und diese Temperatur unter p_0 und T_0 verstehen. Durch Anwendung der Gleichung (21) geht (19) über in:

$$(22) \qquad \eta = 0{,}395 \sqrt{\frac{p_0}{N_0}} \frac{\sqrt{m}}{\pi \sigma^2} \sqrt{\frac{T}{T_0}}.$$

Diese Gleichung kann man auch so schreiben:

$$\eta = 0{,}395 \sqrt{2} \sqrt{p_0} \frac{\sqrt{N_0 m}}{N_0 \pi \sigma^2 \frac{\bar{r}}{\bar{u}}} \sqrt{\frac{T}{T_0}}.$$

Ersetzt man hierin $N_0 m$ durch δ_0, $N_0 \pi \sigma^2 \sqrt{2}$ durch $\frac{1}{\varepsilon}$, wobei δ_0 die Dichtigkeit des Gases, ε die mittlere Weglänge der Gasmolecüle unter dem Drucke p_0 und bei der Temperatur T_0 bedeutet, so kommt:

$$\eta = 0{,}5588\, \varepsilon \sqrt{p_0 \delta_0} \sqrt{\frac{T}{T_0}}. \tag{23}$$

Hierin möge noch für die Dichtigkeit δ_0 das Product $\delta_0' \varrho$ eingeführt werden, worin δ_0' die Dichtigkeit der atmosphärischen Luft unter dem Drucke p_0 und bei der Temperatur T_0 darstellen, und ϱ das specifische Gewicht des Gases im Vergleich zur atmosphärischen Luft bedeuten soll. Dadurch erhalten wir:

$$\eta = 0{,}5588\, \varepsilon \sqrt{p_0 \delta_0'} \sqrt{\varrho} \sqrt{\frac{T}{T_0}}. \tag{24}$$

Die hierin vorkommende Wurzel $\sqrt{p_0 \delta_0'}$ lässt sich leicht numerisch berechnen. p_0 ist der Druck einer Atmosphäre, und da dieser dem Gewichte von 1033,3 g auf ein Quadratcentimeter gleich ist, so erhalten wir[1]):

$$p_0 = 1033{,}3 \,.\, g = 1033{,}3 \,.\, 980{,}9.$$

Ferner ist nach Regnault:

$$\delta_0' = 0{,}0012932,$$

woraus sich ergiebt:

---

[1]) Der Verf. bedient sich hier des absoluten C. G. S.-Systems, während er in den Rechnungen S. 34 als Längeneinheit das Meter, als Krafteinheit das Kilogramm benutzte. Die dortigen Gleichungen lauten, auf das hiesige absolute Maass übertragen:

$$n\, m = q, \qquad u^2 = \frac{3\, p_0\, v_0}{q\, T_0} \cdot T$$

$$v_0 = \frac{773{,}3}{\varrho}\, q, \qquad u^2 = \frac{3\, p_0}{T_0\, \varrho}\, 773{,}3\, T$$

$$p_0 = 1033{,}3 \,.\, 980{,}896$$

$$u^2 = 3 \,.\, 980{,}896 \,.\, 1033{,}3 \,.\, 773{,}3 \frac{T}{273\, \varrho} = 235130 \,.\, 10^4 \cdot \frac{T}{273\, \varrho}$$

$$u = 48\,500 \sqrt{\frac{T}{273\, \varrho}} \text{ cm in der Secunde.}$$

D. H.

$$\sqrt{p_0 \delta_0'} = \sqrt{1033{,}3 \,.\, 980{,}9 \,.\, 0{,}0012932}$$
$$= 36{,}204$$

Durch Einsetzung dieses Werthes erhält man [1]):

$$(25) \qquad \eta = 20{,}23 \, \varepsilon \sqrt{\varrho} \sqrt{\frac{T}{T_0}}.$$

---

[1]) Mit dieser fundamentalen Gleichung schliesst der Entwurf des Abschnittes über die Reibung der Gase. Ohne Zweifel hätte der Verfasser, wenn es ihm vergönnt gewesen wäre, diese Gleichung in ähnlicher Weise nach verschiedenen Richtungen hin besprochen, wie im nächsten Abschnitt die Formel für die Wärmeleitung. Vor Allem würde hierher gehören die Abhängigkeit der Reibung von der Temperatur und dem specifischen Gewicht des Gases, ferner die Bemerkung, dass man in dieser Gleichung ein erstes Mittel besitzt, um die Grösse der Weglänge ε zu finden. Da hiernach ε noch beträchtlich kleiner ist, als der Reibungscoefficient η bei mittleren Temperaturen, so folgt, dass ε, in Centimetern ausgedrückt, sehr klein ist, — ein Ergebniss, von dem der Verfasser im Vorhergehenden, wie auch im Folgenden wiederholt Gebrauch macht, unter Hinweis auf diese von ihm noch durchzuarbeitende Stelle. D. H.

ABSCHNITT IV.

Ueber die Wärmeleitung gasförmiger Körper.

§. 1. Veranlassung der Untersuchung.

Nachdem ich in einer meiner Abhandlungen zu dem im *vorigen* Abschnitt näher besprochenen Schluss [1]) gelangt war, dass die einzelnen geradlinig zurückgelegten Wege der Gasmolecüle nur als sehr klein anzusehen sind, waren damit diejenigen gegen die kinetische Gastheorie erhobenen Einwände, welche sich auf die thatsächlich feststehende langsame Diffusion der Gase stützten, widerlegt; dagegen wurde bald ein anderer Einwand erhoben, der das geringe Wärmeleitungsvermögen der Gase zum Ausgangspuncte hatte.

Man sagte: wenn auch die Molecüle selbst sich nur kurze Strecken bewegten, so müsste doch eine irgendwo im Gase stattfindende grössere Bewegungsgeschwindigkeit dadurch, dass sie bei jedem Zusammenstoss von einem Molecüle auf das andere übergehe, sich so schnell ausbreiten, dass locale Temperaturverschiedenheiten in einer Gasmasse nicht möglich wären. Man führte als Analogon die bekannte Erscheinung an, dass in einer Reihe gleicher elastischer Kugeln eine Bewegung, welche man der ersten mittheilt, sich durch Uebertragung von Kugel zu Kugel schnell weithin fortpflanzen kann, während doch jede Kugel dabei nur einen sehr kleinen Weg durchläuft.

Diesen Vergleich und den darauf gestützten Schluss über die schnelle Ausbreitung der Wärme in gasförmigen Körpern konnte

---

[1]) Vergl. die Anm. d. H. am Schlusse des dritten Abschnittes.

ich nicht als richtig zugeben, weil bei der Unregelmässigkeit der Bewegungen der Gasmolecüle ganz andere Erscheinungen eintreten müssen, als bei einer Reihe von Kugeln, welche in gerader Linie geordnet sind, und sich Bewegungen mittheilen, die nur in dieser geraden Linie stattfinden.

In anderer Weise war die Wärmeleitung von Maxwell in der schon oben S. 37 citirten Abhandlung, in welcher er das Gesetz der Moleculargeschwindigkeiten aufgestellt hat, betrachtet; indessen war sie hier neben anderen auf die dynamische Theorie der Gase bezüglichen Gegenständen nur kurz behandelt, und gegen die Art der Behandlung glaubte ich bedeutende Einwendungen erheben zu müssen [1]).

Unter diesen Umständen schien es mir zweckmässig, die Wärmeleitung der Gase unter Zugrundelegung der in meinen voraufgegangenen Abhandlungen verfochtenen Hypothese über die Molecularbewegungen in gasförmigen Körpern einer näheren mathematischen Betrachtung zu unterwerfen, und der wesentliche Inhalt der so entstandenen Abhandlung möge im Folgenden in etwas vereinfachter, und wie ich glaube, verbesserter Form wiedergegeben werden. Dabei glaube ich darauf aufmerksam machen zu dürfen, dass dieselben Principien, welche bei dieser Untersuchung zur Sprache kommen werden, mit gewissen Modificationen auch in vielen anderen Fällen Anwendung finden können, wo es sich darum handelt, die inneren Vorgänge in einer Gasmasse zu bestimmen, und dass insofern die nachfolgende Auseinandersetzung eine über die zunächst gestellte Aufgabe hinausgehende allgemeinere Bedeutung beanspruchen darf.

---

[1]) Maxwell hat in einer späteren Abhandlung (Phil. Trans. for 1867, Part. I, und Phil. Mag. Ser. 4, Vol. 35, p. 132, 1868) meine Einwendungen gegen seine Entwickelung ausdrücklich als richtig anerkannt, wobei er zugleich seine auf die Diffusion der Gase bezügliche Entwickelung zurücknimmt. Er sagt nämlich wörtlich: „I also gave a theory of diffusion of gases, which I now know to be erroneous and there were several errors in my theory of the conduction of heat in gases which M. Clausius has pointet out in an elaborate memoir on that subject."

I. Verhalten der in dem betrachteten Falle von einer unendlich dünnen Schicht ausgesandten Molecüle.

§. 2. Feststellung des zu betrachtenden Falles.

Wir denken uns eine Gasmenge zwischen zwei unendlich grossen einander parallelen ebenen Wänden, von denen jede auf einer constanten Temperatur erhalten wird. Wenn die Temperatur der einen Wand höher ist, als die der anderen, so wird vermittelst des Gases eine Wärmeleitung von der einen Wand zur anderen stattfinden, indem fortwährend Wärme von der wärmeren Wand in das Gas übergeht, dann innerhalb desselben von Schicht zu Schicht fortgepflanzt und endlich vom Gase wieder an die kältere Wand abgegeben wird. Da wir hier nur diejenige Wärmebewegung betrachten wollen, welche durch Leitung stattfindet, und nicht die, welche durch Strömungen veranlasst werden kann, die im Gase dadurch entstehen, dass die wärmeren Theile des Gases specifisch leichter sind, als die kälteren, und daher jene nach oben und diese nach unten zu strömen suchen, so wollen wir von der Wirkung der Schwere ganz absehen, was angenähert dem Falle entspricht, wo die beiden begrenzenden Wände horizontal sind, und die wärmere oben ist, weil in diesem Falle ebenfalls keine Strömungen entstehen.

Wenn die beiden Wände längere Zeit auf constanter Temperatur erhalten werden, so tritt zuletzt in dem Gase ein stationärer Zustand ein, bei dem die Temperatur an jeder Stelle unveränderlich, aber an verschiedenen Stellen verschieden ist, und zwar in der Weise, dass in jeder den begrenzenden Wänden parallelen Ebene die Temperatur überall gleich ist, dagegen in der Richtung von der wärmeren Wand zur kälteren die Temperatur nach einem bestimmten Gesetze stetig abnimmt. Zugleich findet dann durch das Gas hindurch ein Wärmestrom von bestimmter unveränderlicher Stärke statt.

Diesen stationären Zustand des Gases wollen wir nun betrachten und den dabei stattfindenden Wärmestrom, welcher durch die Wärmeleitung des Gases verursacht wird, zu bestimmen suchen.

§. 3. Definition des durch Leitung entstehenden Wärmestromes.

Es möge zwischen den beiden Wänden eine auf ihnen senkrecht stehende Gerade gezogen und diese als Abscissenaxe genommen werden, dann ist die Temperatur innerhalb des Gases eine Function der Abscisse x, und wenn wir, um gleich eine bestimmte Anschauung zu gewinnen, voraussetzen, dass die erste Wand, wo die Abscisse ihren kleinsten Werth hat, die wärmere sei, so nimmt die Temperatur innerhalb des Gases mit wachsendem x ab. Die Dichtigkeit des Gases verhält sich umgekehrt, indem für den Gleichgewichtszustand die Dichtigkeit um so grösser sein muss, je niedriger die Temperatur ist; sie ist also eine Function von x, welche mit wachsendem x zunimmt.

Wir setzen nun voraus, dass die Gasmolecüle nach allen Richtungen unregelmässig durch einander fliegen, und dabei bald hier bald dort zusammenstossen und von einander abprallen; und dass ferner die Bewegungsgeschwindigkeit um so grösser ist, je höher die Temperatur ist. Denken wir uns nun durch den mit Gas gefüllten Raum eine den begrenzenden Wänden parallele Ebene gelegt, so gehen durch diese während der Zeiteinheit eine grosse Anzahl von Molecülen von der negativen zur positiven Seite, und umgekehrt. Die Molecüle, welche von der negativen zur positiven Seite gehen, haben im Allgemeinen eine grössere Geschwindigkeit als die, welche von der positiven zur negativen Seite gehen, weil an der negativen Seite der Ebene unserer Annahme nach die Temperatur höher und somit die Bewegungsgeschwindigkeit der Molecüle grösser ist, als an der positiven. Die gesammte lebendige Kraft, welche während der Zeiteinheit im positiven Sinne durch die Ebene geht, ist demnach grösser als die, welche im negativen Sinne hindurchgeht, und wir behalten daher, wenn wir gleiche Mengen, welche im entgegengesetzten Sinne hindurchgehen, sich gegenseitig aufheben lassen, noch einen gewissen Ueberschuss an lebendiger Kraft, der im positiven Sinne hindurchgeht. Diese durch die Ebene gehende lebendige Kraft bildet, indem wir lebendige Kraft und Wärme als gleichbedeutend ansehen, den im vorigen Paragraphen erwähnten Wärmestrom,

welchen wir Wärmeleitung nennen und im Folgenden zu betrachten haben [1]).

§. 4. Zwei Arten von Verschiedenheiten zwischen den Bewegungen der Molecüle.

Wir wollen damit beginnen, die Art der Bewegungen der einzelnen Molecüle etwas näher zu betrachten.

Wir denken uns zwei auf der Axe senkrechte, einander unendlich nahe Ebenen gelegt, welche eine unendlich dünne Schicht einschliessen. In dieser Schicht wird es, wie in allen anderen Theilen des von dem Gase erfüllten Raumes, häufig vorkommen, dass zwei Molecüle zusammenstossen und dann wieder auseinanderprallen. Diese Molecüle, welche, nachdem sie durch die Zusammenstösse ihre früheren Bewegungen verloren haben, mit veränderten Bewegungen wieder aus der Schicht heraustreten, wollen wir, entsprechend der im zweiten Abschnitte [2]) eingeführten Bezeichnungsweise, kurz *die von der Schicht ausgesandten Molecüle* nennen, und deren Bewegungen wollen wir jetzt ins Auge fassen.

Diese Bewegungen sind unter einander sehr verschieden, und zwar müssen wir unter den vorkommenden Verschiedenheiten zwei von einander unabhängige Arten unterscheiden, welche durch zwei von einander unabhängige Ursachen veranlasst werden und daher getrennt betrachtet werden können. Die eine Art besteht aus jenen unregelmässigen Verschiedenheiten, welche bei den Molecularbewegungen, die wir Wärme nennen, immer herrschen, und daher auch dann stattfinden würden, wenn das Gas überall

[1]) Es wird dem Obigen nach bei der Leitung nur diejenige Wärme betrachtet, welche den Molecülen selbst innewohnt, und von einem Molecüle zum anderen nur durch Zusammenstoss übertragen wird. Ausserdem theilen sich die Molecüle noch dadurch Wärme mit, dass jedes Molecül Wärme ausstrahlt, welche sich durch den Aether fortpflanzt und auf ihrem Wege von den anderen Molecülen nach und nach theilweise absorbirt wird. Diese Mittheilung kann man aber bei Stoffen von so geringer Ausstrahlung und Absorption, wie die Gase sind, wohl kaum mit zur Leitung rechnen, da sie bei den langen Wegen, welche die Wärmestrahlen durchlaufen können, ohne absorbirt zu werden, einen wesentlich anderen Charakter hat. Jedenfalls wird es erlaubt sein, die eine Art von Wärmebewegung für sich allein zu betrachten, und wir wollen daher im Folgenden das Wort *Wärmeleitung* stets in diesem Sinne gebrauchen.

[2]) Vergl. S. 73 und S. 86.

gleiche Temperatur und Dichte hätte. Diese wollen wir die *zufälligen* Verschiedenheiten nennen. Die Verschiedenheiten der anderen Art entstehen dadurch, dass die Temperatur und Dichte des Gases nicht überall gleich ist, und sind somit von den für den betrachteten Fall gestellten Bedingungen abhängig. Wir können sie daher als die *durch den speciellen Fall bedingten* Verschiedenheiten bezeichnen.

Die zufälligen Verschiedenheiten kommen bei der Erklärung der Wärmeleitung und der Aufstellung der allgemeinen auf die Wärmeleitung bezüglichen Gesetze nicht in Betracht, sondern üben nur eine nebensächliche, vorzugsweise bei den numerischen Rechnungen zu beachtende Wirkung aus.

Bei diesen Rechnungen ist es nämlich nöthig, von gewissen in den Formeln vorkommenden Grössen die Mittelwerthe zu kennen. Was z. B. die Geschwindigkeit der Molecüle anbetrifft, so muss nicht nur der Mittelwerth der einfachen Geschwindigkeiten, sondern auch der Mittelwerth der Quadrate und der Mittelwerth der dritten Potenzen der Geschwindigkeiten bekannt sein. Dabei ist zu beachten, dass der Mittelwerth der Quadrate nicht gleich dem Quadrate des Mittelwerthes der einfachen Geschwindigkeiten, und der Mittelwerth der dritten Potenzen nicht gleich der dritten Potenz des Mittelwerthes der einfachen Geschwindigkeiten ist, sondern dass zwischen diesen Grössen Unterschiede bestehen, die sich nur bestimmen lassen, wenn die Art, in welcher die zufälligen Geschwindigkeiten stattfinden, bekannt ist. Ebenso verhält es sich mit den relativen Geschwindigkeiten, den mittleren Weglängen und anderen in den Formeln vorkommenden Grössen.

Da nun, wie in den vorigen Abschnitten erwähnt wurde, von Maxwell ein Gesetz für die zufälligen Geschwindigkeiten aufgestellt ist, so fragt es sich, ob und in welcher Weise man dieses Gesetz bei den Rechnungen zur Geltung bringen kann.

Das eigentlich strenge Verfahren würde darin bestehen müssen, dass man von vornherein die zufälligen Verschiedenheiten nach dem Maxwell'schen Gesetze in die Formeln einführte, und alle weiteren mathematischen Entwickelungen mit den in dieser Weise vervollständigten Formeln zur Ausführung brächte. Dadurch würden aber nicht nur die mathematischen Entwickelungen viel weitläufiger werden, sondern sie würden auch sehr an Uebersichtlichkeit verlieren, indem die zufälligen Verschiedenheiten, welche mit der Wärmeleitung in gar keinem ursächlichen Zu-

sammenhange stehen, bei den mathematischen Entwickelungen wegen der grösseren Schwierigkeit ihrer Behandlung mehr in den Vordergrund treten würden, als die durch den speciellen Fall bedingten Verschiedenheiten, welche für den Vorgang von viel wesentlicherer Bedeutung sind.

Ein anderes weniger strenges Verfahren kann darin bestehen, dass man bei den ersten mathematischen Entwickelungen von den zufälligen Verschiedenheiten ganz absieht, und allen Molecülen, welche sich nach einer gegebenen Richtung bewegen, eine gemeinsame Geschwindigkeit zuschreibt, und dass man erst bei den später vorzunehmenden numerischen Rechnungen die Mittelwerthe der in den Formeln vorkommenden Grössen möglichst sachgemäss, unter Berücksichtigung des Maxwell'schen Geschwindigkeitsgesetzes bestimmt.

Dieses Verfahren wollen wir anwenden, und über die zu wählenden Mittelwerthe zum Schlusse einiges sagen.

Was ferner die *durch den speciellen Fall bedingten* Verschiedenheiten anbetrifft, so beruht ihre Entstehung im vorliegenden Falle darauf, dass von zwei Molecülen, welche in der Schicht zusammentreffen, wenn sie von verschiedenen Seiten in die Schicht eingetreten sind, im Allgemeinen das von der wärmeren Seite kommende Molecül eine grössere Geschwindigkeit hat, als das von der kälteren Seite kommende. Die Grösse dieses Unterschiedes hängt davon ab, wie weit die Stellen, wo die betreffenden Molecüle ihre Bewegungen begonnen haben, von der betrachteten Schicht entfernt sind, und da die Wege, welche die Molecüle zwischen je zwei Zusammenstössen zurücklegen, im Allgemeinen nur sehr klein sind, so kann auch dieser Unterschied nur klein sein, in der Weise, dass wir den Mittelwerth dieses Unterschiedes als eine Grösse von derselben Ordnung, wie die mittlere Weglänge der Molecüle betrachten können. Wir müssen nun festzustellen suchen, welchen Einfluss dieser *vor* den Stössen stattfindende Unterschied auf die Bewegungen *nach* den Stössen ausübt.

§. 5. Allgemeiner Charakter der durch den speciellen Fall bedingten Verschiedenheiten.

Das Verhalten zweier Molecüle beim Zusammenstosse ist nicht in allen Beziehungen dasselbe, wie das zweier elastischer

Kugeln, indessen kann man doch in vielen Beziehungen einen nützlichen Einblick in das Verhalten der Molecüle gewinnen, wenn man von der Betrachtung des Zusammenstosses zweier elastischer Kugeln ausgeht[1]). Für diesen Fall gilt folgender Satz:

Nach dem Stosse besteht die Bewegung jeder Kugel aus zwei Componenten, von denen die erste nach Grösse und Richtung durch die Bewegungen vor dem Stosse vollständig bestimmt ist, und die zweite ebenfalls eine bestimmte Grösse hat, aber unendlich viele verschiedene Richtungen haben kann, und zwar so, dass jede Richtung im Raume gleich wahrscheinlich ist[2]).

---

1) Nun lässt der Verfasser im Entwurf genau dieselben Ueberlegungen folgen, wie im vorigen Abschnitte S. 87 bei der Betrachtung der inneren Reibung, weshalb wir uns hier darauf beschränken, das Resultat derselben noch einmal wiederzugeben, und im Uebrigen auf die genannte Stelle verweisen. D. H.

2) Aus diesem Resultate sieht man recht deutlich, wie sehr man von der Wirklichkeit abweicht, wenn man, wie es Jochmann und Hoppe gethan haben, bei einer angenäherten Betrachtung nur den centralen Stoss berücksichtigt, indem man dadurch statt der unendlich vielen verschiedenen Richtungen, welche nach dem Stosse stattfinden können, nur eine bestimmte Richtung erhält, welche für die Fortpflanzung der lebendigen Kraft gerade besonders günstig ist.

Ich habe hier und in der oben nur abgekürzt wiedergegebenen Einleitung zu dieser Abhandlung die Ansicht ausgesprochen, der Schluss von Jochmann und Hoppe, dass nach der neuen Gastheorie die Wärme sich in einem Gase so schnell ausbreiten müsste, dass locale Temperaturdifferenzen in ihm nicht möglich wären, sei dadurch veranlasst, dass sie den wirklich stattfindenden Fall, wo die Molecüle sich unregelmässig nach allen Richtungen bewegen, und demnach auch in den verschiedensten Weisen zusammenstossen, durch den einfachen Fall ersetzt haben, wo nur Bewegung nach bestimmter Richtung und nur gerader und centraler Zusammenstoss vorkommt. In einem bald nach dem Erscheinen meiner Abhandlung veröffentlichten Aufsatze von Stefan: „Bemerkungen zur Theorie der Gase“ (Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Januar 1863, und Zeitschrift für Math. und Phys., Bd. VII, S. 355) äussert sich der Verfasser im Anfange in der Weise, als wolle er jene Ansicht widerlegen und zeigen, dass man auch bei der Vorstellung regulärer Bewegungen (nämlich wenn man nur Molecüle betrachtet, welche sich in bestimmter Richtung vorwärts und rückwärts bewegen und so zusammenstossen, dass immer wieder Bewegungen in dieser Richtung entstehen) zu meinem Resultate des geringen Wärmeleitungsvermögens der Gase gelangen könne. Der weitere Verlauf seines Aufsatzes weicht aber von dieser Ankündigung bedeutend ab.

Nach einigen Auseinandersetzungen, welche ich hier übergehen kann, weil sie durch seine eigenen gleich folgenden Aussprüche erledigt werden,

Betrachten wir nun die ganze Menge der Molecüle, welche während einer Zeiteinheit in der in §. 4 besprochenen unendlich dünnen Schicht zusammenstossen, so ist von den Bewegungen, welche dieselben *vor* den Stössen haben, schon in §. 4 die Rede gewesen. Es sind nämlich unter diesen Bewegungen alle möglichen Richtungen vertreten, aber die Molecüle, welche von der wärmeren Seite herkommen, haben im Allgemeinen etwas grössere Geschwindigkeiten, als die von der kälteren Seite kommenden. Da nach unserer Annahme die Temperatur mit wachsendem x abnimmt, so ist die wärmere Seite die negative, d. h. die, wo x kleinere Werthe hat als in der Schicht, und es haben also die Molecüle, welche von der negativen zur positiven Seite gehen, im Allgemeinen grössere Geschwindigkeiten als die, welche von der positiven zur negativen Seite gehen, so dass, wenn man die Bewegungen aller zusammenstossenden Molecüle zusammensetzen würde, man eine gewisse kleine Bewegungsgrösse nach der positiven x-Richtung erhalten würde.

Diese gemeinsame Bewegungsgrösse bleibt nun durch die Stösse ungeändert. Im Uebrigen findet aber eine vollständige Aenderung der Bewegungsrichtungen statt, in dem Sinne, dass die

geht er etwas näher darauf ein, zu betrachten, wie sich unter der Voraussetzung regulärer Bewegungen ein Ueberschuss von lebendiger Kraft, welcher in einer Schicht einer Gasmasse vorhanden wäre, von Schicht zu Schicht mittheilen müsste (wobei er sich die Schichten horizontal denkt, und die oberste als die wärmste annimmt). Diese Betrachtung schliesst er mit den Worten: „Unter dieser Voraussetzung ist daher auch die Bildung eines beharrenden Wärmestromes auf die Art, wie wir sie aus der Erfahrung kennen, nämlich mit gleichmässig von oben nach unten abnehmenden Temperaturen, unmöglich.“ Darauf fährt er fort: „Ganz anders gestaltet sich jedoch die Sache, wenn die Bewegungen der Molecüle unregelmässig geschehen, wenn alle möglichen Bewegungsrichtungen vorkommen und, was wesentlich ist, wenn diese Unregelmässigkeit der Bewegungen darin ihren Grund hat, dass die Zusammenstösse der Molecüle keine geraden, centralen sind.“ Mit Hülfe dieser unregelmässigen Bewegungen findet er dann eine bessere Uebereinstimmung mit der Erfahrung.

Stefan gelangt also schliesslich zu derselben Ansicht, wie ich, und ich kann daher in dem Ergebnisse seines Aufsatzes nur eine Bestätigung meiner auf diesen Punct bezüglichen Aussprüche finden.

(Anmerkung der Herausgeber zu dieser Notiz:

Der Entwurf lässt es zweifelhaft, ob diese Anmerkung aus der ersten Auflage hier aufzunehmen ist oder nicht. Vielleicht beabsichtigte der Verfasser, alle derartigen Erörterungen an den Schluss des Werkes als Discussion anzufügen.)

Molecüle ohne Unterschied nach allen Richtungen gesandt werden. Wenn daher auch vor den Stössen eine ungleiche Betheiligung der verschiedenen Richtungen an der Bewegung stattfand, indem für gewisse Richtungen die Anzahl der dahin gehenden Molecüle oder ihre Geschwindigkeiten andere waren, als für andere Richtungen, so muss man annehmen, dass dieses durch die Stösse soweit ausgeglichen wird, dass ausser der Gesammtbewegung nach der positiven x-Richtung kein Unterschied der Richtungen übrig bleibt, sondern alle Richtungen in gleicher Weise unter den neuen Bewegungen vertreten sind.

Hiernach ist es leicht, die Bewegungsart der ausgesandten Molecüle zu bestimmen. Dazu gehen wir aus von dem einfachen Falle, wo nach allen Richtungen gleich viel Molecüle gesandt werden und die Geschwindigkeiten derselben alle gleich sind, indem sie alle den gemeinsamen Werth u haben. Dann denken wir uns, dass jedem dieser Molecüle noch eine kleine, für alle Molecüle gleiche Geschwindigkeitscomponente nach der positiven x-Richtung mitgetheilt werde. Dadurch werden die Richtungen und Geschwindigkeiten der Bewegungen etwas geändert, und man erhält ein neues Bewegungssystem, in welchem nach verschiedenen Richtungen verschieden viel Molecüle gehen, und die Molecüle je nach den Richtungen etwas verschiedene Geschwindigkeiten haben. Die Abweichungen dieses Bewegungssystems von dem als Ausgangspunct genommenen einfachen Bewegungssystem stellen die durch den speciellen Fall bedingten Verschiedenheiten dar.

Um gleichzeitig auch die zufälligen Verschiedenheiten darzustellen, braucht man nur das für diese geltende Geschwindigkeitsgesetz in derselben Weise in Anwendung zu bringen, wie es oben besprochen ist.

§. 6. Mathematische Formeln für die Bewegungen der ausgesandten Molecüle.

Es mögen nun unter Anwendung des vorstehend angedeuteten Verfahrens die mathematischen Formeln für das veränderte Bewegungssystem abgeleitet werden.

In dem einfachen Bewegungssystem, von dem wir ausgehen, ist die gemeinsame Geschwindigkeit aller Molecüle u. Die hinzu-

zufügende Geschwindigkeitscomponente nach der positiven x-Richtung kann nach dem oben Gesagten nur eine sehr kleine Grösse sein, von der Ordnung der mittleren Weglänge der Molecüle. Da diese letztere von der Dichtigkeit des Gases abhängt, so ist sie nicht an allen Puncten der von uns betrachteten Gasmasse gleich gross, und es ist daher für das Folgende zweckmässig, statt dieser veränderlichen Grösse eine solche einzuführen, die für jedes Gas einen bestimmten Werth hat. Dazu nehmen wir für jedes Gas einen gewissen Zustand als *Normalzustand* an, z. B. den, wenn das Gas unter dem Drucke von einer Atmosphäre steht und durchweg die Temperatur des Gefrierpunctes hat. Die für diesen Zustand geltende mittlere Weglänge wollen wir die *normale mittlere Weglänge* nennen und mit ε bezeichnen. Dann können wir die vorher erwähnte Geschwindigkeitscomponente als eine Grösse von der Ordnung ε ansehen und wollen sie demgemäss mit $p\,\varepsilon$ bezeichnen.

Wir betrachten nun irgend ein Molecül, dessen Bewegungsrichtung mit der x-Axe den Winkel α bilde. Da von dem Winkel, welchen die Bewegungsrichtung eines Molecüls mit der x-Axe bildet, im Folgenden gewöhnlich nur der Cosinus vorkommt, so wollen wir diesen der Kürze wegen einfach den *Cosinus des Molecüls* nennen und durch einen einzelnen Buchstaben bezeichnen, welcher im vorliegenden Falle λ sei. Wenn nun dem Molecül noch die Geschwindigkeitscomponente $p\,\varepsilon$ nach der positiven x-Richtung mitgetheilt wird, so wird dadurch seine Geschwindigkeit und sein Cosinus geändert, und wir wollen die veränderten Werthe, welche an die Stellen von u und λ treten, mit U und μ bezeichnen. Dann haben wir zur Bestimmung dieser beiden Grössen zunächst die Gleichung:

$$U\mu = u\lambda + p\,\varepsilon. \tag{1}$$

Da ferner die in die y- und z-Richtung fallenden Componenten der Geschwindigkeiten des Molecüls ungeändert bleiben, so erhalten wir, wenn wir die Cosinusse mit diesen Richtungen vor der Veränderung mit λ_1 und λ_2 und nach der Veränderung mit μ_1 und μ_2 bezeichnen:

$$U\mu_1 = u\,\lambda_1 \text{ und } U\mu_2 = u\,\lambda_2.$$

Wenn wir diese beiden Gleichungen und die vorher gegebene Gleichung quadriren und addiren, so erhalten wir als zweite zur Bestimmung von U und μ dienende Gleichung die folgende:

(2) $$U^2 = u^2 + 2\lambda u p \varepsilon + p^2 \varepsilon^2.$$

Setzt man in der letzten Gleichung für λu den aus der ersten Gleichung hervorgehenden Werth $U\mu - p\varepsilon$, so kommt:

$$U^2 = u^2 + 2\mu U p \varepsilon - p^2 \varepsilon^2.$$

Löst man diese Gleichung nach U auf, so erhält man zwei Werthe, einen positiven und einen negativen, von denen man selbstverständlich den positiven wählen muss, welcher lautet:

(3) $$U = p\mu\varepsilon + \sqrt{u^2 - p^2(1-\mu^2)\varepsilon^2}.$$

Unter dem hierin vorkommenden Wurzelzeichen befindet sich neben u^2 nur ein Glied, welches in Bezug auf ε von zweiter Ordnung ist. Da nun ε eine sehr kleine Grösse ist, so können wir dieses Glied unbedenklich vernachlässigen, wodurch die Wurzel den Werth u annimmt, und wir erhalten somit zur Bestimmung von U die Gleichung:

(I) $$U = u + p\mu\varepsilon.$$

Die hierin vorkommenden Grössen u und p können in verschiedenen Schichten verschiedene Werthe haben, und sind somit als Functionen von x anzusehen.

Was nun die Vertheilung der Molecüle unter die verschiedenen Bewegungsrichtungen anbetrifft, so sieht man leicht, dass, wenn das ursprüngliche Bewegungssystem[1]) der Art war, dass nach allen Richtungen gleich viele Molecüle gingen, dieses in dem veränderten Bewegungssysteme nicht mehr der Fall sein kann, sondern dass nach den Richtungen, für welche μ positiv ist, mehr Molecüle gehen müssen, als nach denjenigen, für welche μ negativ ist.

Um diese Veränderung ausdrücken zu können, gehen wir von der Betrachtung jenes ursprünglichen Bewegungssystemes aus, und bestimmen die Anzahl der Molecüle, deren Bewegungsrichtungen mit der x-Axe Winkel bilden, die zwischen zwei unendlich wenig verschiedenen Werthen α und $\alpha + d\alpha$ liegen. Dazu denken wir uns eine Kugelfläche mit dem Radius 1 beschrieben, nehmen den Punct, wo dieselbe von einer vom Mittelpuncte aus nach der positiven x-Richtung gezogenen Geraden geschnitten wird, als Pol, und schlagen um diesen auf der Kugelfläche mit den Bogenradien α und $\alpha + d\alpha$ zwei Kreise, welche eine unendlich

---

[1]) Nämlich das Bewegungssystem, zu welchem die kleine nach der positiven x-Richtung gehende Componente noch nicht hinzugefügt ist.

schmale Zone zwischen sich einschliessen. Dann wird die Anzahl der Molecüle, deren Bewegungsrichtungen mit der x-Axe Winkel zwischen α und $\alpha + d\alpha$ bilden, als Bruchtheil der ganzen Anzahl, welche nach allen möglichen Richtungen gehen, durch dieselbe Zahl dargestellt, welche den Flächeninhalt der eben beschriebenen Kugelzone als Bruchtheil der ganzen Kugelfläche darstellt, also durch

$$\frac{2\pi \sin\alpha\, d\alpha}{4\pi} \text{ oder } \tfrac{1}{2} \sin\alpha\, d\alpha.$$

Da nun $\sin\alpha\, d\alpha = -d\cos\alpha = -d\lambda$ ist, so kann man auch sagen: die Anzahl der Molecüle, deren Cosinus zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegen, wird als Bruchtheil der ganzen Anzahl durch

$$\tfrac{1}{2}\, d\lambda$$

dargestellt.

Um in dem veränderten Bewegungssysteme in entsprechender Weise die Anzahl der Molecüle auszudrücken, deren Cosinus zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, müssen wir den vorigen Ausdruck durch Hinzufügung eines Factors modificiren, welcher von μ abhängig ist. Nennen wir diesen Factor H, so lautet der neue Ausdruck:

$$\tfrac{1}{2}\, H\, d\mu.$$

Die Bestimmung des Factors H kann auf folgende Weise geschehen. Da der Cosinus λ durch Hinzufügung der Geschwindigkeitscomponente $p\varepsilon$ in μ, und entsprechend der Cosinus $\lambda + d\lambda$ in $\mu + d\mu$ verändert wird, so gilt für die Molecüle, deren Cosinus nach der Veränderung zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, dieselbe Zahl, wie für die, deren Cosinus vor der Veränderung zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ lagen, und wir können daher setzen:

$$\tfrac{1}{2}\, H\, d\mu = \tfrac{1}{2}\, d\lambda,$$

woraus folgt:

$$H = \frac{d\lambda}{d\mu}. \tag{4}$$

Nun ist nach Gleichung (1):

$$\lambda = \frac{U\mu}{u} - \frac{p\varepsilon}{u},$$

und wir erhalten also, da u, p und ε von μ unabhängig sind:

$$H = \frac{1}{u}\, \frac{d(U\mu)}{d\mu}. \tag{5}$$

Setzen wir hierin für U den unter (I) gegebenen Werth, so kommt:

$$H = \frac{1}{u} \frac{d(u\mu + p\mu^2 \varepsilon)}{d\mu}$$

oder nach Ausführung der Differentiation:

$$H = 1 + 2\frac{p}{u}\mu\varepsilon. \tag{II}$$

Durch die beiden Gleichungen (I) und (II) sind die durch den speciellen Fall bedingten Verschiedenheiten ausgedrückt.

II. Bestimmung der durch eine Ebene gehenden Masse, Bewegungsgrösse und lebendigen Kraft.

§. 7. Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein von einer unendlich dünnen Schicht in gegebener Richtung ausgesandtes Molecül eine gegebene, auf der x-Axe senkrechte Ebene erreicht und durchdringt.

Nachdem wir das Verhalten der von einer unendlich dünnen Schicht ausgesandten Molecüle soweit wie nöthig festgestellt haben, wollen wir unsere Aufmerksamkeit auf ihre nach der Aussendung stattfindenden Bewegungen richten, um zu sehen, wie viele von diesen Molecülen ungehindert, d. h. ohne vorher mit einem anderen Molecül zusammenzustossen, eine in der Nähe der Schicht gedachte ihr parallele Ebene erreichen und durch sie hindurchgehen.

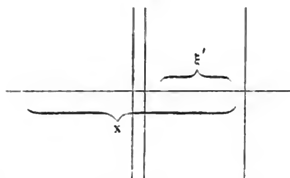
Die Zusammenstösse mit anderen Molecülen treten bei verschieden ausgesandten Molecülen verschieden früh ein, aber im Allgemeinen werden die Wege, welche die Molecüle bis zum Eintreten eines Zusammenstosses durchlaufen, nur sehr kurz sein, und wir wollen daher auch den Abstand der Ebene von der Schicht als entsprechend klein annehmen.

Zunächst beschränken wir uns darauf, diejenigen von der Schicht ausgesandten Molecüle zu betrachten, bei denen der Cosinus des Winkels, den die Bewegungsrichtung mit der x-Axe bildet, zwischen den Werthen μ und $\mu + d\mu$ liegt.

Die Abscisse der zur Betrachtung ausgewählten Ebene sei x. Die Abscissen der ausserhalb der Ebene liegenden Puncte wollen

wir an der positiven Seite mit $x + \xi$, und an der negativen Seite mit $x - \xi$ bezeichnen, worin ξ eine stets positive Grösse darstellt. Die Lage der Schicht, welche die Molecüle aussendet, wollen wir dadurch bestimmen, dass wir die zu ihren Grenzebenen gehörenden Werthe von ξ mit ξ' und $\xi' + d\xi'$ bezeichnen. Dabei muss noch angegeben werden, ob die Schicht von der betrachteten Ebene aus nach der positiven oder negativen Seite liegt, und in dieser Beziehung wollen wir zunächst annehmen, sie liege nach der negativen Seite.

Fig. 1.



Wenn von einer solchen Schicht ein Molecül ausgeht, dessen Bewegungsrichtung mit der Abscissenaxe einen Winkel bildet, der kleiner ist als 90°, so dass der mit μ bezeichnete Cosinus einen positiven Werth hat, so kann es möglicherweise die betrachtete Ebene erreichen, und die Länge des Weges, welchen es dazu zurückzulegen hat, wird durch den Bruch $\frac{\xi'}{\mu}$ dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit aber, dass das Molecül wirklich, ohne vorher ein anderes Molecül zu treffen, bis zu der Ebene gelangt, ist um so geringer, je länger die Strecke $\frac{\xi'}{\mu}$ ist.

Wenn das Gas überall gleiche Dichtigkeit und Temperatur hätte, so dass die mittlere Weglänge der Molecüle für alle Theile des Gases und für alle Bewegungsrichtungen einen gemeinsamen Werth l hätte, so würde die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das Molecül die Strecke $\frac{\xi'}{\mu}$ ungehindert durchlaufe und somit die betrachtete Ebene erreichte, nach Gleichung (29) des zweiten Abschnittes durch den Ausdruck:

$$e^{-\frac{\xi'}{\mu l}}$$

dargestellt werden.

In unserem gegenwärtigen Falle aber dürfen wir die mittlere Weglänge nicht als constant betrachten, sondern müssen eine doppelte Abhängigkeit in Betracht ziehen. *Erstens* ist die Bewegung der Gasmolecüle nicht nach allen Richtungen gleich,

sondern nach gewissen Richtungen bewegen sich die Molecüle in grösserer Anzahl und mit grösserer Geschwindigkeit, als nach anderen Richtungen. Demgemäss hängt auch die mittlere Weglänge von der Bewegungsrichtung ab, und zwar von dem Winkel, den die Bewegungsrichtung mit der x-Axe bildet, dessen Cosinus wir mit μ bezeichnet haben. *Zweitens* hat das Gas in unserem Falle an verschiedenen Stellen verschiedene Dichtigkeit, und zwar in der Weise, dass die Dichtigkeit eine Function der Abscisse ist. Demgemäss muss auch die mittlere Weglänge von der Abscisse abhängen.

Vorläufig, so lange wir die Bewegungsrichtung des betrachteten Molecüls als gegeben voraussetzen, haben wir es nur mit der zuletzt erwähnten Abhängigkeit von der Abscisse zu thun. Um diesen Unterschied äusserlich erkennbar zu machen, wollen wir die mittlere Weglänge, welche der Abscisse x entspricht, d. h. durch die bei der Abscisse x stattfindende Dichtigkeit bestimmt wird, einfach durch l, und die mittlere Weglänge, welche der Abscisse $x - \xi$ entspricht, durch l_ξ bezeichnen.

Betrachten wir nun ein von der unendlich dünnen Schicht ausgesandtes Molecül, so müssen wir unsere Aufmerksamkeit zunächst auf ein unendlich kleines Stück des von ihm zurückgelegten Weges richten. Wir nehmen an, dass das Molecül schon eine gewisse Strecke s durchlaufen habe, wodurch es von der Abscisse $x - \xi'$ zur Abscisse $x - \xi$ gelangt sei, und stellen uns die Frage, wie gross die Wahrscheinlichkeit dafür ist, dass es auch das darauf folgende Wegelement ds durchlaufe, ohne von einem anderen Molecül aufgefangen zu werden. Diese Wahrscheinlichkeit lässt sich aus den in §. 8 des zweiten Abschnittes auseinandergesetzten Gründen durch die Formel $e^{-\frac{ds}{l_\xi}}$ darstellen. Um aber von hier aus zu der erweiterten Formel zu gelangen, welche die Wahrscheinlichkeit dafür darstellt, dass das Molecül die ganze Strecke von der Schicht bis zu der betrachteten Ebene ungehindert durchlaufe, dürfen wir nicht einfach das Wegelement ds durch den ganzen Weg, den das Molecül bis zur Ebene zurückzulegen hat, und welcher gleich $\frac{\xi'}{\mu}$ ist, ersetzen, sondern müssen den Differentialausdruck $\frac{ds}{l_\xi}$ von $s = 0$ bis $s = \frac{\xi'}{\mu}$ integriren. Für dieses Integral wollen wir ein einheitliches Zeichen einsetzen, indem wir schreiben:

(6) $$L = \int_0^{\frac{\xi'}{\mu}} \frac{ds}{l_\xi}$$

und können dann die gesuchte Wahrscheinlichkeit durch die Formel

$$e^{-L}$$

darstellen.

Wenn wir in der Gleichung (6) für ds seinen Werth $-\frac{d\xi}{\mu}$ setzen, so geht sie über in:

$$L = -\int_{\xi'}^{0} \frac{d\xi}{\mu l_\xi},$$

wofür wir auch schreiben können:

(7) $$L = \int_0^{\xi'} \frac{d\xi}{\mu l_\xi}.$$

Um die Integration ausführen zu können, wollen wir die Grösse l_ξ, welche sich auf die Abscisse $x - \xi$ bezieht, ausgehend von dem der Abscisse x entsprechenden Werthe l, in eine Reihe entwickeln, nämlich:

$$l_\xi = l - \frac{dl}{dx}\xi + \frac{1}{2}\frac{d^2 l}{dx^2}\xi^2 - \text{etc.}$$

Was die Grösse ξ anbetrifft, so ist dieselbe zwar, an und für sich betrachtet, nicht auf kleine Werthe beschränkt, aber in unserer Rechnung, welche sich auf Entfernungen bezieht, von welchen aus Molecüle zur Ebene gelangen können, handelt es sich nur um kleine Werthe von ξ, welche mit der mittleren Weglänge l von gleicher Ordnung sind, indem das Vorkommen grösserer Werthe eine verschwindend kleine Wahrscheinlichkeit hat. Wir können uns daher entsprechend dem im Obigen angewandten Grade von Genauigkeit damit begnügen, von der vorstehenden Reihe zwei Glieder zu berücksichtigen, und schreiben:

$$l_\xi = l - \frac{dl}{dx}\xi.$$

Demgemäss können wir auch schreiben:

$$\frac{1}{l_\xi} = \frac{1}{l} + \frac{1}{l^2}\frac{dl}{dx}\xi,$$

woraus weiter folgt:

$$L = \int_0^{\xi'} \frac{1}{\mu} \left(\frac{1}{l} + \frac{1}{l^2} \frac{dl}{dx} \xi \right) d\xi,$$

und nach Ausführung der Integration:

$$L = \frac{\xi'}{\mu l} + \frac{1}{2\mu l^2} \frac{dl}{dx} \xi'^2. \tag{8}$$

Diesen Werth von L haben wir in die Wahrscheinlichkeitsformel e^{-L} einzusetzen, und wir erhalten:

$$e^{-\left(\frac{\xi'}{\mu l} + \frac{1}{2\mu l^2} \frac{dl}{dx} \xi'^2\right)},$$

oder anders geschrieben:

$$e^{-\frac{\xi'}{\mu l}} \cdot e^{-\frac{1}{2\mu l^2} \frac{dl}{dx} \xi'^2}.$$

Wenn wir hierin noch die den zweiten Factor bildende Potenz von e in eine Reihe entwickeln, und von derselben wieder nur zwei Glieder berücksichtigen, so erhalten wir schliesslich folgendes Resultat: *Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein von der unendlich dünnen Schicht unter einem Winkel, dessen Cosinus μ ist, ausgesandtes Molecül die betrachtete Ebene erreiche, ohne ein anderes Molecül zu treffen, wird dargestellt durch den Ausdruck:*

$$\left(1 - \frac{1}{2\mu l^2} \frac{dl}{dx} \xi'^2\right) \cdot e^{-\frac{\xi'}{\mu l}}.$$

§. 8. Bestimmung der Masse, der positiven Bewegungsgrösse und der lebendigen Kraft, welche durch die betreffende Ebene gehen.

Nachdem für ein einzelnes von der unendlich dünnen Schicht in der μ-Richtung ausgesandtes Molecül die Wahrscheinlichkeit dafür, dass es die betrachtete Ebene erreiche, bestimmt ist, können wir sofort auch angeben, wie viele von den Molecülen, welche die Schicht unter Winkeln, deren Cosinus zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, aussendet, zu der Ebene gelangen.

Dazu müssen wir zunächst die Anzahl der Molecüle, welche von einem der Flächeneinheit entsprechenden Theile der unendlich dünnen Schicht ausgesandt werden, bezeichnen. Das Volu-

men des der Flächeneinheit entsprechenden Theiles einer Schicht von der Dicke $d\xi'$ wird durch $d\xi'$ dargestellt. Die von einem solchen Volumen während der Zeiteinheit ausgesandte Anzahl von Molecülen wollen wir für den Fall, dass das Volumen sich an einer Stelle befindet, deren Abscisse x ist, mit $M d\xi'$ bezeichnen. Da aber das Volumen sich an einer Stelle befindet, deren Abscisse $x - \xi'$ ist, müssen wir an die Stelle von M den veränderten Werth $M - \frac{dM}{dx}\xi'$ setzen, so dass der Ausdruck für die ausgesandte Anzahl von Molecülen lautet:

$$\left(M - \frac{dM}{dx}\xi'\right) d\xi'.$$

Von dieser Anzahl von Molecülen haben wir in unserer Rechnung nur den Theil in Betracht zu ziehen, bei welchem der Cosinus innerhalb des unendlich kleinen Intervalls von μ bis $\mu + d\mu$ liegt. Dieser Theil wird als Bruchtheil der ganzen Anzahl durch $\frac{1}{2} H d\mu$ dargestellt, worin H die durch Gleichung (II) bestimmte Grösse ist, nämlich:

$$H = 1 + 2\frac{p}{u}\mu\varepsilon.$$

In diesem Ausdrucke ist der zum zweiten Gliede gehörige Factor $\frac{p}{u}$ als Function der Abscisse zu betrachten, und wir müssten daher eigentlich auch bei ihm den Unterschied zwischen den Abscissen x und $x - \xi'$ berücksichtigen. Da aber dieser Factor mit der sehr kleinen Grösse ε multiplicirt ist, so würde die wegen des Unterschiedes der Abscissen einzuführende Aenderung eine kleine Grösse von höherer Ordnung werden, welche vernachlässigt werden kann. Wir können somit die Grösse H unverändert zur Anwendung bringen.

Hierdurch erhalten wir für die Anzahl derjenigen Molecüle, welche ein der Flächeneinheit entsprechendes Stück der unendlich dünnen Schicht in der Weise aussendet, dass ihre Cosinusse zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, den Ausdruck:

$$\frac{1}{2} H \left(M - \frac{dM}{dx}\xi'\right) d\xi'\, d\mu.$$

Um nun weiter zu bestimmen, wie viele von diesen Molecülen bis zu der Ebene mit der Abscisse x gelangen, müssen wir diesen

Ausdruck noch mit dem am Schlusse des vorigen Paragraphen gegebenen Wahrscheinlichkeitsausdrucke multipliciren, und wir erhalten:

$$\frac{1}{2}\,H\left(M - \frac{d\,M}{d\,x}\,\xi'\right)\left(1 - \frac{1}{2\,\mu\,l^2}\,\frac{d\,l}{d\,x}\,\xi'^2\right)e^{-\frac{\xi'}{\mu\,l}}\,d\,\xi'\,d\,\mu,$$

oder nach Multiplication der Klammern:

$$\frac{1}{2}\,H\left(M - \frac{d\,M}{d\,x}\,\xi' - \frac{M}{2\,\mu\,l^2}\,\frac{d\,l}{d\,x}\,\xi'^2\right)e^{-\frac{\xi'}{\mu\,l}}\,d\,\xi'\,d\,\mu.$$

Wenn wir diesen Ausdruck mit der Masse m eines Molecüls multipliciren, so stellt er die während einer Zeiteinheit von der betreffenden Schicht in den betreffenden Richtungen durch die Ebene gesandte Masse dar. Wir wollen diejenige Masse, welche im Ganzen während der Zeiteinheit von der negativen zur positiven Seite durch unsere Ebene geht, mit E bezeichnen, dann wird die Masse, welche von der bestimmten Schicht mit der Dicke $d\,\xi'$ in den Richtungen, welche dem Cosinusdifferential $d\,\mu$ entsprechen, durch die Ebene gesandt wird, durch

$$\frac{\partial^2 E}{\partial\,\xi'\,\partial\,\mu}\,d\,\xi'\,d\,\mu$$

dargestellt, und wir erhalten daher die Gleichung:

$$(9)\qquad \frac{\partial^2 E}{\partial\,\xi'\,\partial\,\mu} = \frac{1}{2}\,m\,H\left(M - \frac{d\,M}{d\,x}\,\xi' - \frac{M}{2\,\mu\,l^2}\,\frac{d\,l}{d\,x}\,\xi'^2\right)e^{-\frac{\xi'}{\mu\,l}}$$

An diese Gleichung können wir gleich noch zwei andere anschliessen. Wenn ein Molecül von der Masse m in einer Richtung, welche mit der x-Axe einen Winkel bildet, dessen Cosinus μ ist, mit der Geschwindigkeit U durch die Ebene geht, so ist die positive Bewegungsgrösse dieses Molecüls, genommen in der Richtung der x-Axe, welche dabei ebenfalls durch die Ebene geht, gleich $m\,U\mu$. Ferner ist die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung des Molecüls $\frac{m}{2}\,U^2$. Dieses ist aber nicht die ganze lebendige Kraft des Molecüls, da ausser der fortschreitenden Bewegung des ganzen Molecüls auch Bewegungen der Bestandtheile des Molecüls gegen einander bestehen. Es ist aber nach dem, was im ersten Abschnitte gesagt ist, anzunehmen, dass die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung einen aliquoten Theil der ganzen lebendigen Kraft des Molecüls bildet. Dem-

gemäss kann man die letztere durch $k\,\frac{m}{2}\,U^2$ bezeichnen, worin k ein Factor (>1) ist, der für jede Gasart einen bestimmten Werth hat.

Bezeichnen wir nun die gesammte positive Bewegungsgrösse und die gesammte lebendige Kraft, welche während der Zeiteinheit mit den Molecülen von der negativen zur positiven Seite durch die Ebene gehen, mit F und G, so können wir die Differentialcoefficienten dieser Grössen, welche den Differentialen $d\xi'$ und $d\mu$ entsprechen, sofort aus dem vorigen Ausdruck ableiten, wenn wir nur die Grösse m einerseits durch $m\,U\mu$ und andererseits durch $k\,\frac{m}{2}\,U^2$ ersetzen, wobei zu bemerken ist, dass U als Function der Abscisse und des Cosinus μ zu behandeln ist[1]). Dadurch erhalten wir:

$$(10)\quad \frac{\partial^2 F}{\partial \xi' \partial \mu} = \frac{1}{2}\, m H \mu \left(M U - \frac{d(M U)}{d x}\, \xi' - \frac{M U}{2\mu l^2}\frac{d l}{d x}\, \xi'^2 \right) e^{-\frac{\xi'}{\mu l}}$$

$$(11)\quad \frac{\partial^2 G}{\partial \xi' \partial \mu} = \frac{1}{4}\, k m H \left(M U^2 - \frac{d(M U^2)}{d x}\, \xi' - \frac{M U^2}{2\mu l^2}\frac{d l}{d x}\, \xi'^2 \right) e^{-\frac{\xi'}{\mu l}}$$

§. 9. Weitere Behandlung der aufgestellten Gleichungen.

Um aus den vorstehenden Gleichungen, welche sich nur auf diejenigen Molecüle beziehen, welche von einer bestimmten unendlich dünnen Schicht und nach bestimmten Richtungen ausgesandt werden, diejenigen Gleichungen abzuleiten, welche die ganze durch die Ebene gehende Masse, positive Bewegungsgrösse und lebendige Kraft bestimmen, müssen wir sie nach ξ' und μ integriren.

Die erste Integration ist von $\xi' = 0$ bis zu einem solchen Werthe von ξ' auszuführen, für welchen der Factor $e^{-\frac{\xi'}{\mu l}}$ schon so klein ist, dass die Grösse des Differentialausdruckes als verschwindend zu betrachten ist. Dieses tritt, wegen der Kleinheit der im Nenner befindlichen Grösse l, schon bei sehr kleinen

---

[1]) D. h. es wird nicht einfach $m\,U\mu$ und $\frac{m}{2}\,U^2 k$, sondern $m\left(U - \frac{d U}{d x}\,\xi'\right)\mu$, resp. $\frac{m}{2}\left(U^2 - \frac{d U^2}{d x}\,\xi'\right) k$ statt m eingesetzt, unter Vernachlässigung der Grössen höherer Ordnung. D. H.

Werthen von ξ' ein. Dessenungeachtet können wir sagen, wir führen die Integration nach ξ' von $\xi' = 0$ bis $\xi' = \infty$ aus, weil alle grösseren Werthe von ξ' an dem Integralwerthe nichts ändern. Dadurch erhalten wir aus der Gleichung (9):

$$\frac{\partial E}{\partial \mu} = \frac{1}{2} m H \left(M \mu l - \frac{d M}{d x} \mu^2 l^2 - M \mu^2 l \frac{d l}{d x} \right),$$

welche Gleichung man auch in folgender Form schreiben kann:

$$(12) \qquad \frac{\partial E}{\partial \mu} = \frac{1}{2} m H \mu l \left(M - \mu \frac{d(M l)}{d x} \right).$$

Ebenso ergiebt sich aus den Gleichungen (10) und (11):

$$(13) \qquad \frac{\partial F}{\partial \mu} = \frac{1}{2} m H \mu^2 l \left(M U - \mu \frac{d(M U l)}{d x} \right), \text{ und}$$

$$(14) \qquad \frac{\partial G}{\partial \mu} = \frac{1}{4} k m H \mu l \left(M U^2 - \mu \frac{d(M U^2 l)}{d x} \right).$$

Um nun auch die Integration nach μ vornehmen zu können, müssen wir für die Grössen U, H und l, welche alle drei von μ abhängen, ihre Ausdrücke setzen. Für U und H sind die Ausdrücke in den Gleichungen (I) und (II) gegeben, nämlich:

$$U = u + p \mu \varepsilon \text{ und}$$

$$H = 1 + 2 \frac{p}{u} \mu \varepsilon.$$

Die Grösse l ist im Allgemeinen noch nicht als Function von μ bestimmt; die Form dieser Function lässt sich aber, soweit sie hier bekannt zu sein braucht, leicht aus allgemeinen Betrachtungen ableiten. Dass die mittlere Weglänge nach verschiedenen Richtungen verschieden ist, hat seinen Grund nur darin, dass sich die Molecüle nach verschiedenen Richtungen in verschiedener Anzahl und mit verschiedener Geschwindigkeit bewegen. Da nun der bei der Anzahl und der Geschwindigkeit vorkommende Unterschied sich dadurch ausdrücken lässt, dass zu dem von der Richtung unabhängigen Werthe noch ein Glied mit dem Factor $\mu \varepsilon$ hinzugefügt wird, so können wir schliessen, dass auch der bei der mittleren Weglänge vorkommende Unterschied sich durch Hinzufügung eines solchen Gliedes ausdrücken lässt. Wir wollen von jetzt an den von μ abhängigen Werth der mittleren Weglänge mit l_μ bezeichnen, und unter dem einfachen l den Mittelwerth für alle Richtungen verstehen. Dann können wir setzen:

$$(15) \qquad l_\mu = l\,(1 + g\mu\,\varepsilon),$$

worin g eine von μ unabhängige Grösse darstellt, welche ebenso, wie die Grösse l, nur noch von der Abscisse abhängt.

Diese Ausdrücke von U, H und l_μ haben wir in die Gleichungen (12), (13) und (14) einzusetzen, wobei wir aber alle Glieder, welche in Bezug auf l und ε von höherer als zweiter Ordnung werden, vernachlässigen können. Dadurch erhalten wir:

$$(16) \begin{cases} \dfrac{\partial E}{\partial \mu} = \dfrac{1}{2}\, m \left\{ Ml\,\mu + \left[Ml \left(2\,\dfrac{p}{u} + g \right) \varepsilon - \dfrac{d\,(Ml)}{d\,x}\, l \right] \mu^2 \right\} \\ \dfrac{\partial F}{\partial \mu} = \dfrac{1}{2}\, m \left\{ Ml\,u\,\mu^2 + \left[Ml\,u \left(3\,\dfrac{p}{u} + g \right) \varepsilon - \dfrac{d\,(Ml\,u)}{d\,x}\, l \right] \mu^3 \right\} \\ \dfrac{\partial G}{\partial \mu} = \dfrac{1}{4}\, k\,m \left\{ Ml\,u^2\mu + \left[Ml\,u^2 \left(4\,\dfrac{p}{u} + g \right) \varepsilon - \dfrac{d\,(Ml u^2)}{d\,x}\, l \right] \mu^2 \right\}. \end{cases}$$

Diese Ausdrücke wollen wir noch dadurch vereinfachen, dass wir für die Grösse l und das Product Ml ihre Werthe einführen.

Die Grösse l bedeutet die mittlere Weglänge für den Fall, wenn das Gas durchweg die Dichtigkeit hätte, welche bei der Abscisse x stattfindet. Diese mittlere Weglänge lässt sich leicht auf die normale mittlere Weglänge ε zurückführen. Nach Gleichung (26) des zweiten Abschnittes ist nämlich:

$$l = \frac{1}{N\pi\sigma^2}\,\frac{\bar{u}}{\bar{r}}.$$

Wenden wir dieses auf den Normalzustand des Gases an, bei welchem die Temperatur 0^0 und der Druck einer Atmosphäre vorausgesetzt ist, und bezeichnen die Anzahl der Moleciüle, welche sich in diesem Zustande in einer Volumeinheit befinden, mit N_0, so erhalten wir:

$$\varepsilon = \frac{1}{N_0\,\pi\sigma^2}\,\frac{\bar{u}}{\bar{r}}.$$

Da wir nun annehmen können, dass der Bruch $\frac{\bar{u}}{\bar{r}}$ von der Temperatur und Dichte des Gases unabhängig ist, so erhalten wir aus diesen beiden Gleichungen:

$$(17) \qquad l = \frac{N_0}{N}\,\varepsilon.$$

Was ferner die Grösse M anbetrifft, so gilt nach Gleichung (36) des zweiten Abschnittes[1]) die Gleichung:

---

[1]) $\bar{u}$ wird hier durch u ersetzt. D. H.

$$M = N\frac{u}{l},$$

woraus folgt:

$$(18) \qquad Ml = Nu.$$

Führt man diesen Werth für das in den Gleichungen (16) mehrfach vorkommende Product Ml ein, und setzt für l, welches dann nur noch in Einem Gliede jeder Gleichung vorkommt, den in (17) gegebenen Ausdruck, so gehen die Gleichungen über in:

$$(19) \begin{cases} \dfrac{\partial E}{\partial \mu} = \dfrac{1}{2}\, m\, N\left[u\mu + \left(2p + gu - \dfrac{N_0}{N^2}\dfrac{d(Nu)}{dx}\right)\mu^2\varepsilon\right] \\ \dfrac{\partial F}{\partial \mu} = \dfrac{1}{2}\, m\, Nu\left[u\mu^2 + \left(3p + gu - \dfrac{N_0}{N^2 u}\dfrac{d(Nu^2)}{dx}\right)\mu^3\varepsilon\right] \\ \dfrac{\partial G}{\partial \mu} = \dfrac{1}{4}\, km\, Nu^2\left[u\mu + \left(4p + gu - \dfrac{N_0}{N^2 u^2}\dfrac{d(Nu^3)}{dx}\right)\mu^2\varepsilon\right]. \end{cases}$$

Diese Gleichungen muss man endlich noch, um die Grössen E, F und G selbst zu erhalten, nach μ zwischen den Grenzen -1 und $+1$ integriren, wodurch man erhält:

$$(20) \begin{cases} E = \dfrac{1}{3}\, m\left[N(2p + gu) - \dfrac{N_0}{N}\dfrac{d(Nu)}{dx}\right]\varepsilon \\ F = \dfrac{1}{3}\, m\, Nu^2 \\ G = \dfrac{1}{6}\, km\left[Nu^2(4p + gu) - \dfrac{N_0}{N}\dfrac{d(Nu^3)}{dx}\right]\cdot\varepsilon. \end{cases}$$

Die drei hier für die Grössen E, F und G gegebenen Ausdrücke sind in Bezug auf die kleine Grösse ε von verschiedener Ordnung, indem der zweite von der nullten Ordnung ist, während der erste und letzte von der ersten Ordnung sind. Das erklärt sich daraus, dass die Bewegungsgrösse sich in Bezug auf das Vorzeichen anders verhält, wie die Masse und die lebendige Kraft. Die Bewegungsgrösse eines Molecüls, welches in negativer Richtung durch die Ebene geht, ist nämlich an sich negativ, und da sie wegen des Durchganges in negativer Richtung auch noch mit dem negativen Vorzeichen versehen werden muss, so wird sie dadurch wieder positiv, so dass sich die positiven und negativen Durchgänge in diesem Falle addiren, während sie sich in den beiden anderen Fällen subtrahiren.

§. 10. Bedingungen, welchen die Grössen E, F und G genügen müssen, und daraus hervorgehende weitere Vereinfachung der Ausdrücke.

In Bezug auf die Grössen E, F und G lassen sich aus der Annahme, dass das Gas sich in einem *stationären* Zustande befinden soll, sofort folgende Sätze ableiten.

1) *Die Gasmasse, welche durch die Ebene geht, muss Null sein.* Da nämlich die ganze vorhandene Gasmasse zwischen zwei festen Wänden eingeschlossen ist, so müsste, wenn durch eine Zwischenebene Gas in einer Richtung hindurchginge, die Dichtigkeit an der einen Seite der Ebene zunehmen und an der anderen abnehmen, was der Voraussetzung widerspricht.

2) *Die positive Bewegungsgrösse, welche während der Zeiteinheit durch unsere Ebene geht, muss von der Lage der Ebene unabhängig, also in Bezug auf x constant sein.* Denkt man sich nämlich durch irgend zwei parallele Ebenen eine Schicht abgegrenzt, so muss die Bewegungsgrösse, welche durch die eine Ebene in die Schicht eintritt, gleich derjenigen sein, welche durch die andere austritt, weil sonst die in der Schicht vorhandene Bewegungsgrösse sich ändern müsste, was der Bedingung des stationären Zustandes widerspricht.

3) *Die lebendige Kraft, welche während der Zeiteinheit durch die Ebene geht, muss in Bezug auf x constant sein*, aus demselben Grunde, welcher für die positive Bewegungsgrösse angeführt wurde.

Man kann also folgende drei Bedingungsgleichungen aufstellen:

$$(21)\qquad \begin{cases} E = 0 \\ F = \text{Const.} \\ G = \text{Const.}, \end{cases}$$

welche wir nun auf die für E, F und G gewonnenen Ausdrücke anwenden wollen.

Die *zweite* dieser Gleichungen, nämlich $F = \text{Const.}$, hat eine sehr einfache physikalische Bedeutung. Der nach Gleichung (20) für F geltende Ausdruck $\frac{1}{3}\, m N u^2$ stellt nämlich nach der Gleichung (1) in §. 13 des ersten Abschnittes den Druck des

Gases dar, und die Gleichung sagt daher aus, dass der Druck innerhalb der hier betrachteten Gasmasse überall gleich sei, was man auch ohne mathematische Entwickelung, aus einfacher Ueberlegung schliessen könnte.

Die hieraus sich ergebende Gleichung:

$$N u^2 = \text{Const.}$$

kann nun dazu angewandt werden, der ersten und letzten der Gleichungen (20) eine etwas veränderte Gestalt zu geben. Man kann nämlich, wie leicht zu ersehen ist, statt der beiden Producte Nu und Nu^3, deren Differentialcoefficienten nach x in der ersten und letzten Gleichung vorkommen, schreiben:

$$N u^2 \frac{1}{u} \quad \text{und} \quad N u^2 . u.$$

Differentiirt man nun diese Ausdrücke nach x, indem man dabei Nu^2 als constant betrachtet, so erhält man:

$$\frac{d(Nu)}{dx} = -\,N u^2 \frac{1}{u^2}\frac{du}{dx} = -\,N\frac{du}{dx}$$

$$\frac{d(Nu^3)}{dx} = N u^2 \frac{du}{dx},$$

wodurch die erste und letzte der Gleichungen (20) übergehen in:

$$(22) \quad \begin{cases} E = \frac{1}{3}\, m N \left[2p + g u + \frac{N_0}{N}\frac{du}{dx}\right] \varepsilon \\ G = \frac{1}{6}\, k m\, N u^2 \left[4p + g u - \frac{N_0}{N}\frac{du}{dx}\right] \varepsilon. \end{cases}$$

Wendet man hierauf weiter die *erste* der obigen Bedingungsgleichungen, nämlich $E = 0$, an, so erhält man:

$$(23) \qquad 2p + g u + \frac{N_0}{N}\frac{du}{dx} = 0.$$

Diese Gleichung kann man dazu benutzen, die unbekannte Grösse g aus der zweiten der beiden vorstehenden Gleichungen zu eliminiren, wodurch man erhält:

$$(24) \qquad G = \frac{1}{3}\, k m\, N u^2 \left(p - \frac{N_0}{N}\frac{du}{dx}\right) \varepsilon.$$

Wir können nun endlich noch die *letzte* der obigen Bedingungen anwenden, nämlich dass G constant sein muss. Da wir schon wissen, dass Nu^2 constant ist, so folgt aus dieser letzten Bedingung, dass auch die in vorstehender Gleichung in Klammer stehende Grösse constant sein muss. Wir können also schreiben:

$$\text{(III)} \qquad p - \frac{N_0}{N}\frac{du}{dx} = q,$$

und dadurch der vorigen, zur Bestimmung der gesuchten Grösse G dienenden Gleichung folgende sehr einfache Gestalt geben:

$$\text{(IV)} \qquad G = \frac{1}{3} k m N u^2 q \varepsilon,$$

worin q eine *Constante* bedeutet.

III. Umgekehrte Betrachtung zur Bestimmung von p durch q.

§. 11. Bewegungszustand der in einer dünnen Schicht gleichzeitig vorhandenen Molecüle.

Der im vorigen Paragraphen zuletzt gewonnene Ausdruck von G enthält die neu eingeführte Grösse q, von der wir nach unserer Entwickelung wissen, dass sie constant, d. h. von der Abscisse x unabhängig sein muss, deren Werth wir aber noch nicht kennen. Um diesen Werth zu bestimmen, wollen wir jetzt eine Betrachtung anstellen, welche in gewissem Sinne der vorigen entgegengesetzt ist. Während wir nämlich dort die Grösse p als gegeben annahmen, und mit ihrer Hülfe Resultate ableiteten, welche uns zur Einführung der Grösse q veranlassten, wollen wir jetzt umgekehrt q als gegeben annehmen und daraus p zu bestimmen suchen.

Wir gehen dazu zu den Gleichungen (19) zurück, welche durch die im vorigen Paragraphen besprochenen Bedingungen, denen die Grössen E, F und G unterworfen sind, ebenfalls einfachere Formen annehmen.

Durch die Bedingung, dass F und demgemäss das Product Nu^2 constant sein muss, gehen sie über in:

$$\frac{\partial E}{\partial \mu} = \frac{1}{2} m N \left[u\mu + \left(2p + gu + \frac{N_0}{N}\frac{du}{dx}\right)\mu^2 \varepsilon\right]$$

$$\frac{\partial F}{\partial \mu} = \frac{1}{2} m N u \left[u\mu^2 + (3p + gu)\mu^3 \varepsilon\right]$$

$$\frac{\partial G}{\partial \mu} = \frac{1}{4} k m N u^2 \left[u\mu + \left(4p + gu - \frac{N_0}{N}\frac{du}{dx}\right)\mu^2 \varepsilon\right].$$

Durch die andere Bedingung $E = 0$, aus welcher sich die Gleichung (23) ergiebt, mit Hülfe deren sich g eliminiren lässt, vereinfachen sich die Gleichungen in:

$$\frac{\partial E}{\partial \mu} = \frac{1}{2}\, m N u \mu$$

$$\frac{\partial F}{\partial \mu} = \frac{1}{2}\, m N u \left[u \mu^2 + \left(p - \frac{N_0}{N}\frac{du}{dx}\right) \mu^3 \varepsilon\right]$$

$$\frac{\partial G}{\partial \mu} = \frac{1}{4}\, k m N u^2 \left[u \mu + 2\left(p - \frac{N_0}{N}\frac{du}{dx}\right) \mu^2 \varepsilon\right].$$

Setzt man hierin noch an die Stelle der Differenz

$$p - \frac{N_0}{N}\frac{du}{dx},$$

welche, wegen der Bedingung $G =$ Const., eine Constante sein muss, das für diese eingeführte Zeichen q, so nehmen die drei Gleichungen folgende sehr einfache Gestalten an:

$$(25) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial E}{\partial \mu} = \dfrac{1}{2}\, m N u \mu \\[2ex] \dfrac{\partial F}{\partial \mu} = \dfrac{1}{2}\, m N u \mu^2 (u + q \mu \varepsilon) \\[2ex] \dfrac{\partial G}{\partial \mu} = \dfrac{1}{4}\, k m N u^2 \mu\, (u + 2 q \mu \varepsilon). \end{cases}$$

Denken wir uns diese Gleichungen noch mit $d\mu$ multiplicirt, so stellen die durch sie bestimmten Grössen $\frac{\partial E}{\partial \mu} d\mu$, $\frac{\partial F}{\partial \mu} d\mu$ und $\frac{\partial G}{\partial \mu} d\mu$ die Masse, die positive Bewegungsgrösse und die lebendige Kraft derjenigen Molecüle dar, welche während der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit einer bei der Abscisse x senkrecht auf der x-Axe gelegten Ebene in Richtungen, deren Cosinus zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, hindurchgehen. Hieraus lässt sich aber auch das Verhalten derjenigen Molecüle bestimmen, *welche sich in einer an derselben Stelle gedachten, auf der x-Axe senkrechten unendlich dünnen Schicht gleichzeitig befinden.*

Wir denken uns eine Schicht, deren eine Grenzebene die Abscisse x, und die andere Grenzebene die Abscisse $x + dx$ hat, so dass deren Dicke somit dx ist. Ein durch diese Schicht in einer Richtung, deren Cosinus μ ist, hindurchgehendes Molecül

legt in ihr den Weg $\frac{dx}{\mu}$ zurück, und befindet sich daher in der Schicht während einer Zeit, welche man erhält, wenn man diesen Weg durch die Geschwindigkeit des Molecüls dividirt.

Die Geschwindigkeiten der Molecüle, welche in einer bestimmten Richtung durch die Ebene gehen, sind selbst bei unserer vereinfachten Betrachtung, in welcher wir von den zufälligen Verschiedenheiten absehen, nicht als ganz gleich anzusehen, weil die Molecüle aus verschiedenen Entfernungen kommen, und daher von Stellen ausgehen, wo die Temperaturen etwas verschieden sind. Der dadurch entstehende Unterschied kann aber nur eine Grösse von der Ordnung ε sein und es ist für die von uns auszuführende Bestimmung nicht nothwendig, diesen Unterschied in Betracht zu ziehen, sondern wir können uns damit begnügen, für jede Richtung den Mittelwerth der Geschwindigkeit einzuführen. Sofern wir von Gliedern, welche in Bezug auf ε von höherer als erster Ordnung sind, absehen, können wir den Mittelwerth der auf eine bestimmte Richtung bezüglichen Geschwindigkeit für die während der Zeiteinheit durch eine der Grenzebenen gehenden Molecüle und für die gleichzeitig in der Schicht befindlichen Molecüle als gleich ansehen, und wollen denselben mit V bezeichnen. Diese Grösse V ist bei gegebenem x eine Function von μ, ebenso wie die früher betrachtete Geschwindigkeit U, welche sich auf die von einer Schicht ausgesandten Molecüle bezog.

Unter Anwendung des Zeichens V für die Geschwindigkeit erhalten wir für die Zeit, während welcher das Molecül sich in der Schicht befindet, den Bruch $\frac{dx}{\mu V}$. Hieraus lassen sich weiter folgende Schlüsse ziehen, für welche wir, um sie bequemer ausdrücken zu können, vorausschicken, dass sie sich auf Molecüle, deren Cosinus zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, und auf eine Flächeneinheit der Grenzebene und das entsprechende Stück der unendlich dünnen Schicht beziehen. Dann lauten die Schlüsse:

1) Da die Masse, welche während der Zeiteinheit durch jede der beiden Grenzebenen geht, durch $\frac{\partial E}{\partial \mu} d\mu$ dargestellt wird, so ist die gleichzeitig in der Schicht befindliche Masse gleich $\frac{dx}{\mu V} \cdot \frac{\partial E}{\partial \mu} d\mu$.

2) Da die positive Bewegungsgrösse der während der Zeiteinheit durch die beiden Grenzebenen gehenden Molecüle durch $\frac{\partial F}{\partial \mu} d\mu$ dargestellt wird, so ist die diesen Molecülen entsprechende, gleichzeitig in der Schicht befindliche positive Bewegungsgrösse gleich $\frac{dx}{\mu V} \frac{\partial F}{\partial \mu} d\mu$.

Bedenkt man ferner, dass die positive Bewegungsgrösse einer gegebenen Anzahl von Molecülen gleich dem Product aus ihrer Masse und dem Mittelwerthe der x-Componente ihrer Geschwindigkeit ist, so erhält man die Gleichung:

$$\frac{dx}{\mu V} \frac{\partial E}{\partial \mu} d\mu \, \mu V = \frac{dx}{\mu V} \frac{\partial F}{\partial \mu} d\mu,$$

welche sich in folgende vereinfachte Form bringen lässt:

$$V = \frac{1}{\mu} \frac{\frac{\partial F}{\partial \mu}}{\frac{\partial E}{\partial \mu}}. \tag{26}$$

Setzt man hierin für $\frac{\partial E}{\partial \mu}$ und $\frac{\partial F}{\partial \mu}$ die in (25) gegebenen Ausdrücke, so erhält man zur Bestimmung von V die Gleichung:

$$V = u + q \mu \varepsilon. \tag{V}$$

Um ferner die Art, wie die sämmtlichen gleichzeitig in der Schicht befindlichen Molecüle sich unter die verschiedenen Richtungen vertheilen, auszudrücken, bezeichnen wir die Anzahl der Molecüle, deren Cosinus zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, als Bruchtheil aller vorhandenen Molecüle durch $\frac{1}{2} J d\mu$ [1]). Dann können wir schreiben:

$$\frac{1}{2} J d\mu = \frac{\frac{dx}{\mu V} \frac{\partial E}{\partial \mu} d\mu}{dx \int_{-1}^{+1} \frac{1}{\mu V} \frac{\partial E}{\partial \mu} d\mu}, \tag{27}$$

---

1) Die Grössen J und V entsprechen durchaus den in (II) und (I) gegebenen Grössen H und U, die sich auf die „ausgesandten“ Molecüle beziehen. Beachtenswerth ist überhaupt der vollständig durchgeführte Dualismus in den Bezeichnungen und Formeln zwischen den Grössen, die sich einerseits auf die in einem Raume befindlichen, andererseits auf die von demselben ausgesandten Molecüle beziehen. D. H.

welche Gleichung, wenn man für $\frac{\partial E}{\partial \mu}$ und V ihre Werthe aus (25) und (V) setzt, übergeht in:

$$\frac{1}{2} J d\mu = \frac{\dfrac{d\mu}{1 + \frac{q}{u}\mu\varepsilon}}{\int\limits_{-1}^{+1} \dfrac{d\mu}{1 + \frac{q}{u}\mu\varepsilon}},$$

oder, wenn wir noch den Bruch $\frac{1}{1 + \frac{q}{u}\mu\varepsilon}$ nach ε entwickeln und dabei die Glieder höherer als erster Ordnung vernachlässigen:

$$\frac{1}{2} J d\mu = \frac{\left(1 - \frac{q}{u}\mu\varepsilon\right) d\mu}{\int\limits_{-1}^{+1} \left(1 - \frac{q}{u}\mu\varepsilon\right) d\mu}.$$

Das im Nenner stehende Integral hat, wie man sofort sieht, den Werth 2, und demgemäss erhalten wir schliesslich folgende zur Bestimmung von J dienende Gleichung:

(VI) $$J = 1 - \frac{q}{u}\mu\varepsilon.$$

§. 12. Ausdruck der Anzahl und positiven Bewegungsgrösse der während der Zeiteinheit in der Schicht zusammenstossenden und nach den Stössen von ihr ausgesandten Molecüle.

Nachdem der Bewegungszustand der Molecüle, welche sich gleichzeitig in der bei der Abscisse x gedachten unendlich dünnen Schicht befinden, durch die Gleichungen (V) und (VI) bestimmt ist, lassen sich auch über die in der Schicht stattfindenden Zusammenstösse von Molecülen Schlüsse ziehen und es lässt sich unter anderen die Anzahl und die positive Bewegungsgrösse der Molecüle bestimmen, welche während der Zeiteinheit in einem der Flächeneinheit entsprechenden Stücke der Schicht zusammenstossen, und nach den Stössen von ihr ausgesandt werden.

Um die Bewegungsrichtung eines Molecüls in einer für das Folgende bequemen Weise angeben zu können, wollen wir uns eine Kugelfläche mit dem Radius 1 geschlagen und in dieser nach der Bewegungsrichtung des Molecüls einen Radius gezogen denken. Da die Richtung dieses Radius durch den Punct, wo er die Kugelfläche trifft, bestimmt ist, so können wir sagen, dass jeder Punct der Kugelfläche eine Bewegungsrichtung darstellt.

Es mögen nun auf der Kugelfläche zwei beliebige Flächenelemente $d\omega$ und $d\omega'$ gegeben sein, und diejenigen Molecüle, deren Bewegungsrichtungen Puncte innerhalb dieser Elemente treffen, zur Betrachtung ausgewählt werden.

Der Winkel, welchen die den beiden Elementen entsprechenden Richtungen unter einander bilden, heisse φ, und die Geschwindigkeiten, welche diesen beiden Richtungen entsprechen, seien durch V und V' dargestellt. Dann wird die relative Geschwindigkeit R zweier Molecüle, welche sich nach diesen Richtungen bewegen, durch folgende Gleichung bestimmt:

$$R = \sqrt{V^2 + V'^2 - 2\,V\,V' \cos\varphi}. \tag{28}$$

Bezeichnen wir ferner die Cosinuse der Winkel, welche die den beiden Elementen entsprechenden Richtungen mit der x-Richtung bilden, dem Bisherigen gemäss mit μ und μ', so gelten nach (V) für V und V' die Gleichungen:

$$V = u + q\mu\varepsilon$$
$$V' = u + q\mu'\varepsilon.$$

Setzen wir diese Werthe für V und V' ein, und führen zugleich für $\cos\varphi$ das Zeichen ν ein, so geht die vorige Gleichung über in:

$$R = \sqrt{(u + q\mu\varepsilon)^2 + (u + q\mu'\varepsilon)^2 - 2(u + q\mu\varepsilon)(u + q\mu'\varepsilon)\,\nu},$$

welche Gleichung durch Ausführung der Quadrirungen und der Multiplication, unter Vernachlässigung der Glieder, welche in Bezug auf ε von höherer als erster Ordnung sind, übergeht in:

$$R = \sqrt{2u^2\left[1 + \frac{q}{u}(\mu + \mu')\varepsilon\right](1 - \nu)},$$

oder, wenn die Wurzel noch nach ε entwickelt wird,

$$R = u\left[1 + \frac{q}{2u}(\mu + \mu')\varepsilon\right]\sqrt{2(1 - \nu)}. \tag{29}$$

Die Anzahl der in der Schicht befindlichen Molecüle, deren durch Radien repräsentirte Bewegungsrichtungen die Kugelober-

fläche innerhalb des Elementes $d w$ treffen, und welche n heissen möge, wird bestimmt durch die Gleichung [1]):

$$(30) \qquad n = N d x \frac{d w}{4 \pi} J = N d x \frac{d w}{4 \pi} \left(1 - \frac{q}{u} \mu \varepsilon\right),$$

und ebenso die Anzahl der in gleicher Weise zu dem Elemente $d w'$ gehörenden Molecüle, welche n' heissen möge, durch die Gleichung:

$$(30\,a) \qquad n' = N d x \frac{d w'}{4 \pi} J' = N d x \frac{d w'}{4 \pi} \left(1 - \frac{q}{u} \mu' \varepsilon\right).$$

Nachdem die beiden Molecülzahlen und die gegenseitige relative Geschwindigkeit bestimmt sind, kann auch die Anzahl der zwischen ihnen während der Zeiteinheit in der Schicht stattfindenden Stösse nach den Gleichungen des zweiten Abschnittes bestimmt werden.

Denken wir uns, dass in irgend einem Raume, den wir vorläufig durch v bezeichnen wollen, zwei Gruppen von Molecülen, deren Anzahl n und n' sind, sich bewegen, so können wir nach den Betrachtungen des §. 6 des zweiten Abschnittes leicht angeben, wie viele Stösse während der Zeiteinheit zwischen je einem Molecül der einen und einem Molecül der anderen Gruppe stattfinden.

Die Anzahl der Stösse eines einzelnen Molecüls der Gruppe n' gegen die Molecüle der Gruppe n wird nach Gleichung (11) des zweiten Abschnittes durch

$$\frac{n \pi \sigma^2}{v} \bar{r}$$

dargestellt, und daraus folgt, dass die Anzahl der Stösse aller Molecüle der Gruppe n' gegen die Molecüle der Gruppe n durch

$$\frac{n . n' \pi \sigma^2}{v} \bar{r}$$

dargestellt wird, worin $\bar{r}$ die mittlere relative Geschwindigkeit der Molecüle der einen Gruppe gegen die Molecüle der anderen

[1]) Denn von der Gesammtzahl $N d x$ der in der Schicht vorhandenen Molecüle hat der Bruchtheil $\frac{1}{2} J d \mu$ eine Bewegungsrichtung, deren Cosinus zwischen μ und $\mu + d \mu$ liegt, und von dieser Zahl wiederum ist der Bruchtheil $\frac{d w}{2 \pi . d \mu}$ nach dem Element $d w$ gerichtet. D. H.

Gruppe bedeutet. Hierin haben wir nun für unseren Fall $\bar{r}$ durch die in Gleichung (29) bestimmte Grösse R, ferner n und n' durch die in (30) und (30a) gegebenen Werthe, und endlich v durch das Volumen eines der Flächeneinheit entsprechenden Stückes unserer Schicht, also durch dx zu ersetzen, und wir erhalten:

$$N^2 dx\, \pi \sigma^2 \frac{dw\, dw'}{16\pi^2}\left(1-\frac{q}{u}\mu\varepsilon\right)\left(1-\frac{q}{u}\mu'\varepsilon\right)u \cdot\left[1+\frac{q}{2u}(\mu+\mu')\varepsilon\right]\sqrt{2(1-\nu)}$$

oder zusammengezogen:

$$\frac{\sqrt{2}}{16\pi} N^2 dx\, \sigma^2 u\, dw\, dw'\left[1-\frac{q}{2u}(\mu+\mu')\varepsilon\right]\cdot\sqrt{1-\nu}.$$

Um aus diesem Ausdrucke die Gesammtzahl der Stösse, welche während der Zeiteinheit in der Schicht stattfinden, abzuleiten, muss man ihn noch sowohl nach w als auch nach w' über die ganze Kugelfläche integriren und von dem so entstehenden Doppelintegral die Hälfte nehmen. Das letztere ist deshalb nöthig, weil in dem Doppelintegral jede Combination von zwei Elementen $dw\, dw'$ zweimal vorkommt. Will man aber statt der Anzahl der Stösse die Anzahl der zusammenstossenden Molecüle bestimmen, so hat man nicht das halbe, sondern das ganze Doppelintegral in Rechnung zu bringen, weil zu jedem Stosse zwei Molecüle gehören. Die Anzahl der in der Schicht zusammenstossenden Molecüle ist zugleich die Anzahl der von der Schicht *ausgesandten* Molecüle. Wir erhalten somit, wenn wir die Anzahl der von einem der Flächeneinheit entsprechenden Stücke der Schicht während der Zeiteinheit ausgesandten Molecüle mit $M dx$ bezeichnen, folgende Gleichung:

$$(31)\quad M=\frac{\sqrt{2}}{16\pi} N^2\sigma^2 u \iint dw\, dw'\left[1-\frac{q}{2u}(\mu+\mu')\varepsilon\right]\cdot\sqrt{1-\nu}.$$

Für jeden Stoss wird die Summe der in der Richtung der x-Axe genommenen Bewegungsgrössen der beiden zusammenstossenden Molecüle durch $mV\mu+mV'\mu'$ dargestellt, und diese bleibt durch den Stoss ungeändert, so dass wir sie auch als die Summe der Bewegungsgrössen der nach dem Stosse auseinander fliegenden Molecüle betrachten können. Mit dieser Summe haben wir also die obige auf die beiden Elemente dw und dw' bezüg-

liche Anzahl der Stösse zu multipliciren und den dadurch erhaltenen Ausdruck haben wir wieder nach w und w' über die ganze Kugelfläche zu integriren, und von dem so gebildeten Doppelintegral die Hälfte zu nehmen, um die positive Bewegungsgrösse aller ausgesandten Molecüle zu erhalten. Bezeichnen wir daher die positive Bewegungsgrösse der während der Zeiteinheit von einem der Flächeneinheit entsprechenden Stücke der Schicht ausgesandten Molecüle mit W, so erhalten wir die Gleichung:

$$W = \frac{\sqrt{2}}{32\pi} N^2 \sigma^2 m u \iint d w\, d w' \left[1 - \frac{q}{2u} (\mu + \mu')\varepsilon\right] \cdot \sqrt{1-\nu}\,(V\mu + V'\mu').$$

Für die weitere Behandlung dieses Ausdruckes wollen wir das Doppelintegral in zwei Doppelintegrale zerlegen, welche den beiden Theilen des letzten Factors entsprechen, wodurch die Gleichung übergeht in:

$$W = \frac{\sqrt{2}}{32\pi} N^2 \sigma^2 m u \left\{\iint d w\, d w' \left[1 - \frac{q}{2u} (\mu + \mu')\varepsilon\right] \sqrt{1-\nu}\,.\,V\mu + \iint d w\, d w' \left[1 - \frac{q}{2u} (\mu + \mu')\varepsilon\right] \sqrt{1-\nu}\,V'\mu'\right\}.$$

In jedem der hierin vorkommenden Doppelintegrale sind die beiden Integrationen nach w und w' über dieselbe Fläche auszuführen, so dass eine Vertauschung von w und w' an dem Integral nichts ändert. Es kann daher für den Werth des Doppelintegrals keinen Unterschied machen, ob in dem zu integrirenden Ausdrucke der auf das Element dw bezügliche Factor $V\mu$ oder der auf das Element dw' bezügliche entsprechende Factor $V'\mu'$ vorkommt. Demnach können wir statt der Summe der beiden Doppelintegrale zweimal das eine Doppelintegral setzen, wozu wir das erstere wählen wollen. Dadurch entsteht folgende Gleichung:

$$W = \frac{\sqrt{2}}{16\pi} N^2 \sigma^2 m u \iint d w\, d w' \left[1 - \frac{q}{2u} (\mu + \mu')\varepsilon\right] \sqrt{1-\nu}\,V\mu.$$

Hierin möge endlich für V noch aus (V) sein Werth $u + q\mu\varepsilon$ gesetzt werden, wodurch die Gleichung übergeht in:

$$(32)\quad W = \frac{\sqrt{2}}{16\pi} N^2 \sigma^2 m u^2 \iint d w\, d w' \left[1 + \frac{q}{2u} (\mu - \mu')\varepsilon\right] \mu \sqrt{1-\nu}.$$

§. 13. Ausführung der in den Gleichungen (31) und (32) vorkommenden Integrationen.

Um nun die in den Gleichungen (31) und (32) angedeuteten zweifachen Integrationen über die Kugelfläche auszuführen, wollen wir die Elemente dw und dw' durch Differentiale gewisser Winkel darstellen.

Zur Darstellung von dw wählen wir die vom Mittelpuncte unserer Kugelfläche aus gezogene x-Axe als Axe eines Polarcoordinatensystems und bezeichnen den Winkel, den ein nach dem Elemente gezogener Radius mit der Axe bildet, und dessen Cosinus die Grösse μ ist, mit ϑ, und den Winkel, den die durch den Radius und die Axe gelegte Ebene mit irgend einer festen durch die Axe gehenden Ebene bildet, mit ψ. Dann haben wir zu setzen:

$$dw = \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\psi.$$

Zur Darstellung von dw' wählen wir den nach dem Elemente dw gezogenen Radius als Axe eines Polarcoordinatensystems und bezeichnen den Winkel, den ein nach dem Elemente dw' gezogener Radius mit jenem nach dw gezogenen bildet, dessen Cosinus die Grösse ν ist, mit φ, und den Winkel, den die durch die beiden Radien gehende Ebene mit derjenigen Ebene bildet, welche durch den nach dw gezogenen Radius und die x-Axe geht, mit χ. Dann haben wir zu setzen:

$$dw' = \sin\varphi \, d\varphi \, d\chi.$$

Mit Hülfe der Winkel ϑ, φ und χ können wir auch den Cosinus des Winkels ϑ', welchen der nach dw' gezogene Radius mit der x-Axe bildet, nämlich den in unseren Formeln mit μ' bezeichneten Cosinus, bestimmen. φ, ϑ und ϑ' bilden nämlich die drei Seiten eines sphärischen Dreiecks, in welchem der Seite ϑ' der Winkel χ gegenüberliegt. Daraus folgt, dass man setzen kann:

$$\cos\vartheta' = \cos\vartheta \cos\varphi + \sin\vartheta \sin\varphi \cos\chi.$$

Führen wir in diese drei Gleichungen unsere bisher angewandte Bezeichnung ein, nämlich $\cos\vartheta = \mu$, $\cos\vartheta' = \mu'$, $\cos\varphi = \nu$ und dem entsprechend $\sin\vartheta = \sqrt{1-\mu^2}$, $\sin\vartheta' = \sqrt{1-\mu'^2}$, so lauten die drei vorstehenden Gleichungen:

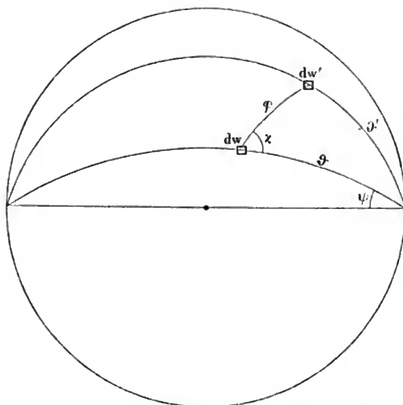
$$d w = - d \mu \, d \psi$$
$$d w' = - d \nu \, d \chi$$
$$\mu' = \mu \nu + \sqrt{1 - \mu^2} \sqrt{1 - \nu^2} \cos \chi.$$

Diese Werthe von $d w$, $d w'$ und μ' setzen wir nun in die Gleichungen (31) und (32) ein, wodurch dieselben übergehen in:

$$M = \frac{\sqrt{2}}{16 \pi} N^2 \sigma^2 u \iiiint \Big\{ 1 - \frac{q}{2u} \big[\mu (1 + \nu) + \sqrt{1 - \mu^2} \sqrt{1 - \nu^2} \cos \chi \big] \varepsilon \Big\} \sqrt{1 - \nu} \, d \mu \, d \nu \, d \psi \, d \chi$$

$$W = \frac{\sqrt{2}}{16 \pi} N^2 \sigma^2 m u^2 \iiiint \Big\{ 1 + \frac{q}{2u} \big[\mu (1 - \nu) - \sqrt{1 - \mu^2} \sqrt{1 - \nu^2} \cos \chi \big] \varepsilon \Big\} \mu \sqrt{1 - \nu} \, d \mu \, d \nu \, d \psi \, d \chi.$$

Fig. 2.



Hierin sind die Integrationen nach μ und ν zwischen -1 und $+1$ und die Integrationen nach ψ und χ zwischen 0 und 2π auszuführen.

Die Integration nach ψ giebt einfach für die ganzen Ausdrücke den Factor 2π. Durch die Integration nach χ werden die Glieder, welche den Factor $\cos \chi$ enthalten, gleich Null und die anderen Glieder erhalten den Factor 2π. Dadurch vereinfachen sich die Gleichungen in folgender Weise:

$$M = \frac{\sqrt{2}}{4} N^2 \pi \sigma^2 u \iint \left[1 - \frac{q}{2u} \mu (1 + \nu) \varepsilon\right] \sqrt{1 - \nu}\, d\mu\, d\nu$$

$$W = \frac{\sqrt{2}}{4} N^2 \pi \sigma^2 m u^2 \iint \left[\mu + \frac{q}{2u} \mu^2 (1 - \nu) \varepsilon\right] \sqrt{1 - \nu}\, d\mu\, d\nu.$$

Integriren wir diese Gleichung nach μ von -1 bis $+1$, so wird wieder in jeder Gleichung eins der beiden Glieder, aus denen das Integral besteht, gleich Null, und es kommt:

$$M = \frac{\sqrt{2}}{2} N^2 \pi \sigma^2 u \int \sqrt{1 - \nu}\, d\nu$$

$$W = \frac{\sqrt{2}}{12} N^2 \pi \sigma^2 m u q \varepsilon \int (1 - \nu)^{3/2} d\nu.$$

Führen wir hierin endlich noch die Integration nach ν von -1 bis $+1$ aus, so gelangen wir zu den gesuchten Ausdrücken von M und W, nämlich:

(33) $$M = \frac{4}{3} N^2 \pi \sigma^2 u$$

(34) $$W = \frac{4}{15} N^2 \pi \sigma^2 m u q \varepsilon.$$

Der Ausdruck von M ist von q unabhängig. Daraus folgt, dass er unverändert gültig bleiben würde, wenn innerhalb des Gases gar keine Temperatur- und Dichtigkeitsunterschiede vorkämen, sondern in der ganzen Gasmenge diejenige Temperatur und Dichtigkeit stattfände, wie in der betrachteten Schicht bei der Abscisse x. In der That stimmt dieser Ausdruck auch mit demjenigen überein, welcher im zweiten Abschnitte unter der Voraussetzung, dass alle absoluten Geschwindigkeiten gleich seien, abgeleitet und dort unter (32) gegeben ist.

Betrachten wir nun die letzte Gleichung, und bringen in ihr zur weiteren Vereinfachung die vorletzte Gleichung zur Anwendung, so geht sie über in:

(VII) $$W = \frac{1}{5} M m q \varepsilon.$$

§. 14. Vergleichung des im vorigen Paragraphen gewonnenen Resultates mit der in §. 6 gemachten Annahme, und daraus hervorgehende Folgerungen.

Nach dem Endresultate des vorigen Paragraphen ist die positive Bewegungsgrösse der während der Zeiteinheit von einem der Flächeneinheit entsprechenden Stücke der Schicht von der Dicke dx ausgesandten Molecüle gleich

$$\frac{1}{5} M m q \varepsilon d x.$$

Eben diese Grösse wird aber nach §. 6 unter Anwendung der Grösse p durch

$$M m p \varepsilon . d x$$

dargestellt[1]). Aus der Vergleichung dieser beiden Ausdrücke ergiebt sich:

(VIII) $$p = \frac{1}{5} q.$$

Hierdurch ist die Grösse p, welche nach (I) den Bewegungszustand der von einer dünnen Schicht ausgesandten Molecüle bestimmt, auf die Grösse q zurückgeführt, welche nach (V) den Bewegungszustand der gleichzeitig in der dünnen Schicht vorhandenen Molecüle bestimmt.

Kehren wir nun zur Gleichung (III) des §. 10 zurück, welche lautet:

$$p - \frac{N_0}{N} \frac{d u}{d x} = q,$$

und setzen hierin für p den vorher gegebenen Werth, so erhalten wir:

(IX) $$q = -\frac{5}{4} \frac{N_0}{N} \frac{d u}{d x}.$$

---

[1]) Denn jedes der $M d x$ ausgesandten Molecüle besitzt ausser der beliebig gerichteten Geschwindigkeit u, die hier nicht in Betracht kommt, die Geschwindigkeit $p \varepsilon$ in der Richtung der x-Axe. D. H.

IV. Endresultate [1]).

§. 15. Zustand des Gases.

Nachdem im Vorigen die nöthigen Coefficienten bestimmt sind, können wir nun dazu schreiten, aus den aufgestellten Gleichungen Schlüsse über den Zustand des Gases und die in demselben stattfindende Wärmeleitung zu ziehen.

Wir haben in §. 10 gefunden, dass q eine constante Grösse sein muss, und wir können daher, wenn wir für q seinen Werth setzen, schreiben:

$$\frac{1}{N}\frac{du}{dx} = \text{Const.}$$

Ferner wissen wir aus demselben Paragraphen, dass

$$Nu^2 = \text{Const.}$$

ist, und durch Multiplication dieser beiden Gleichungen erhalten wir:

$$u^2 \frac{du}{dx} = \text{Const.} \tag{35}$$

Da nun die Grösse u^2 der absoluten Temperatur T proportional ist, so kann man setzen:

$$u = \text{Const.}\sqrt{T},$$

und dadurch geht die vorige Gleichung über in:

$$\sqrt{T}\frac{dT}{dx} = \text{Const.} \tag{36}$$

Durch Integration dieser Gleichung erhält man eine Gleichung von der Form:

$$T^{\frac{3}{2}} = Cx + C_1, \tag{37}$$

worin C und C_1 Constante sind.

Die zwischen zwei Wänden von gegebenen Temperaturen eingeschlossene Gasmasse nimmt also nicht, wie man vielleicht auf den ersten Blick vermuthen könnte, einen solchen Zustand an, dass die Temperatur eine lineare Function der Abscisse bildet,

[1]) Dies ganze Capitel ist mit wenigen Abweichungen aus der ersten Auflage der mechanischen Wärmetheorie in den Entwurf herübergenommen.
D. H.

sondern die Temperaturveränderung von der einen Grenzfläche zur anderen findet nach einem etwas complicirteren Gesetze statt, indem die Potenz $T^{\frac{3}{2}}$ durch eine lineare Function der Abscisse dargestellt wird.

Wenn in der Gleichung (37) die Constanten C und C_1 mit Hülfe der beiden gegebenen Temperaturen der Grenzflächen bestimmt sind, so kann man für jeden anderen Punct des Gases die Temperatur berechnen. Da ferner das Product aus Temperatur und Dichtigkeit innerhalb des Gases constant sein muss, so kann man, wenn für Einen Punct die Dichtigkeit gegeben ist, für alle übrigen Puncte die Dichtigkeit aus der Temperatur berechnen, und es ist somit der Zustand des Gases in Bezug auf Temperatur, Dichtigkeit und Druck vollständig bekannt.

§. 16. Umgestaltung der Wärmeleitungsformel.

Für die im Gase stattfindende Wärmeleitung G erhalten wir durch Einsetzung des gefundenen Werthes von q in die Gleichung (IV) folgende Gleichung:

$$G = -\frac{5}{12} k m N_0 u^2 \frac{du}{dx} \varepsilon \text{[1]}. \tag{X}$$

---

[1]) Maxwell giebt für die lebendige Kraft, welche vermöge der Molecularbewegungen während der Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit einer auf der x-Axe senkrechten Ebene in positiver Richtung hindurchgeht, folgenden Ausdruck *(Phil. Mag. Vol. XX, p. 32)*:

$$G = -\frac{1}{3} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{2} k m u^2 N u l \right), \tag{A}$$

worin l die mittlere Weglänge der Molecüle bei der Dichtigkeit, welche das Gas an der betrachteten Stelle hat, bedeutet. Setzen wir für l nach (17) seinen Werth:

$$l = \frac{N_0}{N} \varepsilon,$$

so kommt:

$$G = -\frac{1}{3} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{2} k m N_0 u^3 \varepsilon \right) = -\frac{1}{2} k m N_0 u^2 \frac{du}{dx} \varepsilon.$$

Dieser Ausdruck ist von dem obigen nur dadurch verschieden, dass $\frac{1}{2}$ an der Stelle von $\frac{5}{12}$ steht. Verfolgt man aber den Weg, auf welchem Maxwell zu der Gleichung (A) gelangt ist, so findet man, dass diese angenäherte Uebereinstimmung seines Resultates mit dem meinigen nur eine scheinbare ist.

Diese Gleichung wollen wir zum bequemeren Gebrauche noch etwas umgestalten. Sei für den Normalzustand des Gases die Geschwindigkeit der Molecüle mit u_0 und die absolute Temperatur mit T_0 bezeichnet, so hat man:

$$\frac{u^2}{u_0^2} = \frac{T}{T_0},$$

und daher:

Wenn E die Masse des Gases bedeutet, welche während einer Zeiteinheit durch jene Flächeneinheit in positiver Richtung hindurchgeht, so hat Maxwell folgende Gleichung aufgestellt (a. a. O. S. 23):

$$\text{(B)} \qquad E = -\frac{1}{3}\frac{d}{dx}(mNul).$$

In dieser Gleichung hat er dann, um statt der hindurchgehenden Masse die hindurchgehende lebendige Kraft zu erhalten, einfach an die Stelle der *Masse* m eines Molecüls die *lebendige Kraft* $\frac{1}{2}\,kmu^2$ eines Molecüls gesetzt, und dadurch hat er die Gleichung (A) gewonnen. Betrachten wir nun die Gleichung (B) näher, und substituiren darin ebenfalls für l seinen Werth $\frac{N_0}{N}\varepsilon$, so kommt:

$$E = -\frac{1}{3}\frac{d}{dx}(mN_0u\varepsilon) = -\frac{1}{3}\,mN_0\frac{du}{dx}\varepsilon.$$

Diese Gleichung sagt aus, dass, wenn die Temperatur des Gases sich in der x-Richtung ändert, so dass $\frac{du}{dx}$ einen angebbaren Werth hat, eine Fortbewegung von Masse nach der x-Richtung stattfinden muss, indem mehr Molecüle in einer Richtung durch die Ebene gehen, als in der entgegengesetzten. Sie steht also mit der Voraussetzung, welche wir machen müssen, wenn wir von Wärmeleitung sprechen, im Widerspruche, denn unter Wärmeleitung versteht man eine Fortbewegung der Wärme *ohne Fortbewegung der Masse.*

Man muss demnach, abgesehen davon, ob die Gleichung (B) überhaupt zulässig ist, nothwendig eins von beiden schliessen: entweder Maxwell hat bei der Aufstellung seiner Gleichungen einen ganz anderen Zustand im Auge gehabt, als den, welchen wir bei der Wärmeleitung voraussetzen, nämlich einen solchen, bei dem die Gasmasse sich nach bestimmter Richtung fortbewegt; in diesem Falle stellt seine Gleichung (A) nicht das dar, was wir unter Wärmeleitung verstehen, und was durch meine Gleichung (X) dargestellt wird, sondern *eine mit Massenbewegung verbundene und zum Theil durch dieselbe vermittelte Wärmebewegung;* oder Maxwell hat wirklich jenen Zustand, bei dem Wärmebewegung ohne Massenbewegung stattfindet, gemeint, dann ist die Gleichung (B) falsch, und die daraus abgeleitete Gleichung (A) ist nur dadurch angenähert richtig geworden, dass zwei Fehler sich gegenseitig theilweise aufgehoben haben.

(38) $$u = \frac{u_0}{\sqrt{T_0}} \sqrt{T}$$

und:

(39) $$\frac{du}{dx} = \frac{1}{2} \frac{u_0}{\sqrt{T_0 T}} \frac{dT}{dx}.$$

Dadurch geht die vorige Gleichung über in:

(40) $$G = -\frac{5}{24} \frac{k m N_0 u_0^3 \varepsilon}{T_0} \sqrt{\frac{T}{T_0}} \frac{dT}{dx}.$$

Nehmen wir als Temperatur des Normalzustandes den Gefrierpunct an, so ist angenähert $T_0 = 273$ und $T = 273 + t$, worin t die vom Gefrierpuncte ab gezählte Temperatur bedeutet. Bezeichnen wir ferner, wie es gewöhnlich geschieht, den Ausdehnungscoefficienten der permanenten Gase, nämlich $\frac{1}{273}$, mit α, so können wir schreiben:

(XI) $$G = -\frac{5}{24} \frac{k m N_0 u_0^3 \varepsilon}{273} \sqrt{1 + \alpha t} \frac{dt}{dx}.$$

Führen wir hierin endlich das Zeichen K ein mit der Bedeutung

(XII) $$K = \frac{5}{24} \frac{k m N_0 u_0^3 \varepsilon}{273},$$

so lautet unsere Gleichung:

(XIII) $$G = -K \sqrt{1 + \alpha t} \frac{dt}{dx}.$$

§. 17. Schlüsse über die Wärmeleitung.

Der Factor K enthält nur solche Grössen, die sich auf den Normalzustand des Gases beziehen, und er ist daher eine nur von der Natur der betrachteten Gasart abhängige Constante. Demnach lassen sich aus der Form der letzten Gleichung sofort zwei allgemeine Schlüsse ziehen.

Erstens: *Für einen gegebenen Werth von* $\frac{dt}{dx}$ *wächst die Wärmeleitung mit der Temperatur, welche das Gas an der betrachteten Stelle hat*, und zwar in demselben Verhältnisse, wie die Schallgeschwindigkeit mit der Temperatur wächst, nämlich proportional der Grösse $\sqrt{1 + \alpha t}$.

Zweitens: *Die Wärmeleitung ist unabhängig von dem Drucke, unter dem das leitende Gas steht.* Dieses erklärt sich daraus, dass bei einem durch grösseren Druck verdichteten Gase zwar die Anzahl der Molecüle, welche die Wärme übertragen können, grösser ist, dafür aber die Wege der einzelnen Molecüle kleiner sind.

Dieser letzte Satz könnte zu Ungereimtheiten führen, wenn man annehmen wollte, dass er bis zu jeder beliebigen Verdichtung und Verdünnung des Gases gültig sei. Man muss aber bedenken, dass die Anwendung des Satzes auf solche Zustände, die sehr weit vom Mittelzustande abweichen, ihre selbstverständlichen Grenzen hat, indem das Gas einerseits nicht soweit verdichtet sein darf, dass dadurch zu starke Abweichungen von den Gesetzen vollkommener Gase, welche der ganzen Entwickelung zu Grunde liegen, eintreten, und andererseits nicht soweit verdünnt sein darf, dass die mittlere Weglänge der Molecüle zu gross wird, um ihre höheren Potenzen vernachlässigen zu können.

§. 18. Vergleichung verschiedener zweiatomiger Gase.

Wenn wir verschiedene Gase in Bezug auf ihre Leitungsfähigkeit unter einander vergleichen wollen, so tritt uns dadurch eine Schwierigkeit entgegen, dass der in K vorkommende Factor k nicht bei allen Gasen einen und denselben Werth hat. Beschränken wir uns aber auf diejenigen Gase, deren Molecüle aus je zwei Atomen bestehen, so kann man bei diesen den Werth von k als gleich betrachten[1]), so dass er sich aus dem zwischen K und K' gebildeten Verhältnisse forthebt. Unterscheiden wir auch die übrigen auf die beiden Gase bezüglichen Grössen dadurch von einander, dass wir die Zeichen der Grössen bei dem einen Gase mit einem Accent versehen, und beim anderen ohne Accent lassen, so erhalten wir für das Verhältniss folgende Gleichung:

$$\frac{K'}{K} = \frac{m' N_0' u_0'^3 \varepsilon'}{m N_0 u_0^3 \varepsilon}. \tag{41}$$

Nun kann man, wenn ϱ und ϱ' die specifischen Gewichte der Gase, bezogen auf Luft, bedeuten, mittelst derselben zwei

---

[1]) Vergl. S. 36.

Gleichungen bilden. Erstens die nach der Bedeutung der specifischen Gewichte selbstverständliche Gleichung:

$$\frac{m' N_0'}{m N_0} = \frac{\varrho'}{\varrho},$$

und zweitens die aus Gleichung (7) des ersten Abschnittes hervorgehende Gleichung [1]):

$$\frac{u_0'}{u_0} = \sqrt{\frac{\varrho}{\varrho'}}.$$

Durch Anwendung dieser beiden Gleichungen geht die Gleichung (41) über in:

$$\frac{K'}{K} = \frac{\varrho'}{\varrho}\left(\frac{\varrho}{\varrho'}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = \sqrt{\frac{\varrho}{\varrho'}}\,\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}.$$

Mit Hülfe dieser Gleichung kann man das Verhältniss der Wärmeleitungsfähigkeit verschiedener Gase berechnen, sobald das Verhältniss der mittleren Weglängen ε und ε' bekannt ist. Auf welche Weise die mittlere Weglänge der Molecüle bestimmt werden kann, ist in dem vorigen Abschnitte besprochen worden [2]). Ich will hier noch anführen, dass man für Sauerstoff und Wasserstoff folgende in Millimetern ausgedrückte Werthe gefunden hat [3]):

0,000 1059 und 0,000 1855.

Da ferner die specifischen Gewichte dieser Gase sich verhalten wie 16 : 1, so erhält man:

$$\frac{K'}{K} = 4 \cdot \frac{1855}{1059} = 7,007.$$

Der Wasserstoff hat sonach ein siebenmal grösseres Wärmeleitungsvermögen als der Sauerstoff. Dieses Resultat stimmt auch mit dem von verschiedenen Physikern experimentell festgestellten Verhältnisse in genügender Weise überein.

§. 19. Numerische Berechnung des Leitungsvermögens.

Bei der numerischen Berechnung des Leitungsvermögens muss der schon in §. 4 besprochene Umstand wieder zur Sprache kommen. Wir haben nämlich in unseren vorstehenden Rechnungen auf die in den Bewegungen der Molecüle vorkommenden

---

[1]) Ueber die Zulässigkeit dieser Berechnung vergl. den nächsten Paragraphen. D. H.

[2]) Siehe die Anm. d. H. am Schlusse des vorigen Abschnittes.

[3]) Meyer, Theorie der Gase, S. 142.

zufälligen Verschiedenheiten keine Rücksicht genommen, sondern für den Fall, wo in dem Gase keine Temperaturverschiedenheiten vorkommen, allen Molecülen eine gemeinsame Geschwindigkeit u zugeschrieben. Ebenso ist auch für die von den Molecülen zwischen zwei Zusammenstössen zurückgelegten Wege nur ein auf alle Molecüle bezüglicher Mittelwerth betrachtet, welcher für den Normalzustand des Gases mit ε bezeichnet ist, während doch die schneller bewegten Molecüle im Allgemeinen längere Wege beschreiben, als die langsamer bewegten.

Die bei den Weglängen vorkommenden Verschiedenheiten sind nicht so gross, als die bei den Geschwindigkeiten vorkommenden. Wenn wir nämlich für jede Geschwindigkeit die mittlere Weglänge besonders bestimmen, so finden wir, dass für die Geschwindigkeit Null auch die mittlere Weglänge den Werth Null hat, dass dann bei zunehmender Geschwindigkeit zwar auch die mittlere Weglänge zunimmt, aber in einem geringeren Verhältnisse. Denkt man sich nämlich die Geschwindigkeit bis zu einem unendlich grossen Werthe wachsend, so wächst dabei die mittlere Weglänge nur bis zu einem bestimmten endlichen Werthe. Wir wollen daher auf die Verschiedenheiten zwischen den mittleren Weglängen der schneller bewegten und der langsamer bewegten Molecüle, und den Einfluss, welchen eine Berücksichtigung derselben auf die Gestalt unserer Gleichungen gehabt haben würde, hier nicht eingehen, und unter ε einfach den *allgemeinen* Mittelwerth aller Weglängen verstehen.

Von grösserer Bedeutung ist der für die Geschwindigkeiten der Molecüle zu wählende Mittelwerth. In unserer unter (XII) gegebenen Formel von K, welche unter Vernachlässigung der zufälligen Verschiedenheiten, also unter der Voraussetzung, dass in einer Gasmenge, welche durchweg gleiche Temperatur hätte, die Bewegungsgeschwindigkeiten u aller Molecüle gleich wären, entwickelt ist, kommt der Factor u_0^3 vor [1]). Es fragt sich nun, was unter diesem Factor zu verstehen ist, wenn die einzelnen

---

[1]) Hierzu hat der Verfasser im Entwurf folgende Bemerkung geschrieben: „Dieses u_0^3 nicht erwähnen, sondern zurückgehen auf die Gleichung: $G = -\frac{5}{12} k m N_0 u^2 \frac{du}{dx} \varepsilon$ (X, S. 145) und u^2 in Betracht ziehen. Das $\frac{du}{dx}$ muss nämlich wegen der Gleichung $q = -\frac{5}{4} \frac{N_0}{N} \frac{du}{dx}$ (IX) besonders behandelt werden." D. H.

Werthe von u_0 verschieden sind. Um die Unterschiede, welche in dieser Beziehung vorkommen können, klar zu übersehen, wollen wir, wie früher, das arithmetische Mittel einer Anzahl von Grössen dadurch bezeichnen, dass wir über das Zeichen, welches die einzelnen Grössen darstellt, einen wagerechten Strich machen. Es können dann z. B. folgende Grössen:

$$(\overline{u_0})^3; \quad \overline{u_0^3}; \quad \overline{u_0^2}\,.\,\overline{u_0}; \quad (\overline{u_0^2})^{3/2}; \quad a\,\overline{u_0^3} + (1 - a)(\overline{u_0})^3$$

gebildet werden, deren Anzahl sich noch beliebig vermehren lässt, und welche, wenn die einzelnen Werthe von u_0 gleich wären, alle den gemeinsamen Werth u_0^3 haben. Sind aber die einzelnen Werthe von u_0 verschieden, so unterscheiden sich diese Grössen von einander. Fragt man aber, welche von diesen oder den sonst noch zu bildenden entsprechenden Grössen in unserem Falle in Anwendung zu bringen ist, so stellen sich einer ganz strengen Beantwortung dieser Frage grosse Schwierigkeiten entgegen, da es sich nicht bloss um diejenigen zufälligen Verschiedenheiten handelt, welche in einem Gase von durchweg gleicher Temperatur vorkommen, sondern auch die Grösse p, welche von den bei der Wärmeleitung vorkommenden Temperaturunterschieden abhängt, und die durch sie bestimmte Grösse q ebenfalls zufällige Verschiedenheiten enthalten. Da nun der in (IX) gegebene Ausdruck von q den Factor $\frac{du}{dx}$ enthält, welcher gemäss (39) durch den Ausdruck

$$\frac{1}{2}\,\frac{u_0}{\sqrt{T_0\,.\,T}}\,\frac{dT}{dx}$$

ersetzt ist, so ist der hierin vorkommende Factor u_0 auch in jener dritten Potenz u_0^3 enthalten, und es entsteht nun die Frage, ob dieser Factor bei der Bildung des Mittelwerthes ebenso zu behandeln ist, wie die beiden anderen in u_0^3 steckenden Factoren u_0, oder eine besondere Behandlung erfordert.

Ferner ist zu bemerken, dass der in dem Ausdrucke von K vorkommende Factor k, und ebenso der Factor ε sich numerisch nur mit einiger Unsicherheit bestimmen lässt, und es daher nicht nothwendig ist, bei der Bildung des Mittelwerthes von u_0^3 die äusserste Genauigkeit zu erreichen.

Unter diesen Umständen habe ich in meiner Abhandlung über die Wärmeleitung von einer speciellen Untersuchung über den am besten zu wählenden Mittelwerth abgesehen und habe

mich damit begnügt, einen Mittelwerth anzuwenden, welcher sich am leichtesten bestimmen lässt und auch sonst eine besonders wichtige Rolle in den auf Gase bezüglichen Rechnungen spielt.

Der Mittelwerth der Quadrate der Geschwindigkeiten, also die Grösse $\overline{u_0^2}$, hängt nämlich mit dem Drucke P_0 des Gases durch die folgende einfache Gleichung zusammen[1]):

$$\frac{3}{2} P_0 = \frac{N_0 m \overline{u_0^2}}{2}.$$

Da ferner die rechte Seite dieser Gleichung die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung darstellt, so steht die Grösse $\overline{u_0^2}$ auch zu der im Gase enthaltenen Wärme in nächster Beziehung. Ich bin daher von dieser Grösse ausgegangen und habe den aus ihr hervorgehenden Mittelwerth von u_0, nämlich die Grösse $\sqrt{\overline{u_0^2}}$, bei der Berechnung von K für u_0 in Anwendung gebracht.

§. 20. Numerische Werthe von K.

Bei der am Schlusse des vorigen Paragraphen angegebenen Bestimmung von u_0 hat das Product $\frac{1}{2} k N_0 m u_0^2$ eine einfache Bedeutung. Es stellt nämlich die in einer Volumeneinheit des Gases im Normalzustande enthaltene lebendige Kraft, oder die darin enthaltene Wärmemenge dar. Diese Wärme wird, wenn γ die specifische Wärme einer Volumeneinheit des Gases bei constantem Volumen ist, durch γT_0, oder, wenn als Normaltemperatur T_0 der Gefrierpunct genommen ist, angenähert durch $\gamma . 273$ ausgedrückt, und die Gleichung (XII) geht dadurch über in:

$$K = \frac{5}{12} \gamma u_0 \varepsilon, \tag{42}$$

und zwar wird durch Anwendung dieser Formel, wenn γ in gewöhnlichen Wärmeeinheiten ausgedrückt ist, auch die Wärmeleitung in gewöhnlichen Wärmeeinheiten ausgedrückt. Die Grösse u_0 ergiebt sich aus der früher schon von mir aufgestellten Formel für die Bewegungsgeschwindigkeit der Molecüle[2]) folgendermaassen:

$$u_0 = \frac{485^m}{\sqrt{\varrho}}, \tag{43}$$

[1]) Vergl. Gleichung (2) des ersten Abschnittes.

[2]) Gleichung (7) des ersten Abschnittes.

worin ϱ das specifische Gewicht des betreffenden Gases, verglichen mit atmosphärischer Luft, bedeutet. Dadurch geht die vorige Gleichung über in:

$$\text{(XIV)} \qquad K = 202{,}1 \frac{\gamma}{\sqrt{\varrho}} \, \varepsilon.$$

Für die einfachen permanenten Gase, und für solche zusammengesetzte Gase, welche bei der Verbindung keine Volumenverminderung erlitten haben, hat die specifische Wärme γ denselben Werth, wie für die atmosphärische Luft, nämlich, wenn als Volumeneinheit ein Cubikmeter genommen wird, welcher 1,2932 kg atmosphärischer Luft im Normalzustande enthält:

$$(44) \qquad \gamma = 0{,}1686 \, . \, 1{,}2932 = 0{,}21803.$$

Durch Anwendung dieses Werthes erhält man für die genannten Gase:

$$\text{(XV)} \qquad K = \frac{44{,}06}{\sqrt{\varrho}} \, \varepsilon.$$

Hieraus ergeben sich für die drei einfachen permanenten Gase und für die atmosphärische Luft, welche in Bezug auf die Wärmeleitung wie ein einfaches Gas zu behandeln ist, folgende Werthe von K:

für atmosphärische Luft . . .	44,06 . ε
„ Sauerstoff	41,90 . ε
„ Stickstoff	44,71 . ε
„ Wasserstoff	167,49 . ε.

Zur vollständigen numerischen Bestimmung dieser Werthe müsste noch der Factor ε für jedes Gas bekannt sein. Eine unmittelbare theoretische Berechnung dieser Grösse nach den oben auseinander gesetzten Principien ist deshalb nicht möglich, weil dazu der Radius der Wirkungssphäre σ bekannt sein müsste; man muss daher zur Bestimmung von ε andere Data anwenden[1]). Maxwell hat aus Angaben über die Reibung bewegter Luftmassen und über die Diffusion der Gase die mittlere Weglänge der Molecüle berechnet, und hat in beiden Fällen Zahlen gefunden, die nicht weit von

$$\frac{1}{400\,000} \text{ engl. Zoll oder } \frac{1}{16\,000\,000} \text{ Meter}$$

---

[1]) Vergl. S. 149. Bei der Abfassung dieser Sätze hatte der Verf. den dritten Abschnitt noch nicht geschrieben. (Siehe das Vorwort.) D. H.

abweichen. Ohne mich hier über den Grad der Zuverlässigkeit dieser Zahl auszusprechen, glaube ich doch, dass wir sie anwenden können, um einen ungefähren Begriff von der Art der Grössen, um die es sich handelt, zu bekommen. Durch Einsetzung dieses Werthes erhalten wir für atmosphärische Luft:

$$K = \frac{44}{16\,000\,000} = \frac{11}{4\,000\,000}. \tag{45}$$

Diese Grösse bedeutet die Wärmemenge, in gewöhnlichen Wärmeeinheiten ausgedrückt, welche während einer Secunde durch eine Fläche von einem Quadratmeter gehen würde, wenn $\frac{dt}{dx} = -1$ wäre, d. h. wenn in der Nähe der betrachteten Stelle die Temperatur nach der Richtung der Abscissenaxe in der Weise abnähme, dass, wenn dieselbe Abnahme auf einer grösseren Strecke stattfände, auf der Länge von 1 m die Temperatur um 1° C. abnehmen würde.

§. 21. Vergleichung des vorstehenden Werthes mit dem Leitungsvermögen eines Metalles.

Um diese Wärmeleitung mit derjenigen der Metalle zu vergleichen, können wir ein Beobachtungsresultat von Péclet anwenden. Dieser hat durch Beobachtung der Wärmemenge, welche durch eine Bleiplatte ging, gefunden, dass, wenn eine grosse Bleimasse in einen solchen Zustand versetzt würde, dass auf der Strecke von 1 m die Temperatur um 1° C. abnähme, dann während einer Stunde durch eine Fläche von einem Quadratmeter 14 Wärmeeinheiten gehen würden [1]). Um diese Zahl mit der für Luft gefundenen zu vergleichen, müssen wir die letztere, da sie sich auf eine Secunde als Zeiteinheit bezieht, mit der Anzahl der Secunden, welche in einer Stunde enthalten sind, multipliciren, wodurch wir erhalten:

$$\frac{11 \,.\, 3600}{4\,000\,000} = \frac{1}{100}.$$

Diese Rechnung führt also zu einer Wärmeleitung, welche 1400 mal kleiner ist, als die des Bleies [2]).

[1]) Traité de la chaleur, t. I, p. 391.

[2]) Maxwell hat ein ganz anderes Resultat gefunden, nämlich, dass die Luft zehn Millionen mal schlechter leite als Kupfer. Das beruht aber

Wenn der Grad der Genauigkeit dieser Zahl auch gering ist, so dass sie nur als ein ungefährer Werth gelten kann, so wird man doch soviel dadurch als erwiesen ansehen können, dass die Wärmeleitung, welche man aus der dieser Abhandlung zu Grunde liegenden Hypothese über die Molecularbewegungen der Gase theoretisch ableiten kann, viel geringer ist, als die der Metalle, ein Resultat, welches ganz der Erfahrung entspricht. Der Einwurf, diese Hypothese führe zu einer so schnellen Verbreitung der Wärme, dass locale Temperaturverschiedenheiten in der Gasmasse nicht möglich seien, ist also vollständig ungegründet. Ja man kann hiernach sogar dieselbe Erscheinung, welche mit besonderem Nachdrucke gegen die Hypothese geltend gemacht wurde, als einen neuen Bestätigungsgrund für die Hypothese anführen.

§. 22. Zusammenfassung der erhaltenen Resultate[1]).

Fassen wir zum Schlusse kurz die gewonnenen Resultate zusammen, so können wir dieselben folgendermaassen aussprechen.

1) Die Gase leiten die Wärme bedeutend schlechter als die Metalle. Eine ungefähre numerische Rechnung, bei welcher der von Maxwell für die mittlere Weglänge der Molecüle berechnete Werth angewandt ist, ergiebt für die atmosphärische Luft in der Nähe des Gefrierpunctes ein Leitungsvermögen, welches 1400 mal kleiner ist, als das des Bleies.

2) Die Wärmeleitung ist von der Temperatur des Gases abhängig, und wächst mit der Temperatur in demselben Verhältnisse, wie die Schallgeschwindigkeit.

---

nur darauf, dass in seiner numerischen Rechnung zwei Versehen vorkommen. Erstens wendet er statt der von Péclet gegebenen Zahlen, welche die Leitungsfähigkeit der Metalle in französischen Maassen angeben, Zahlen an, die Rankine daraus für den Leitungswiderstand in englischen Maassen berechnet hat (*Manual of the Steam Engine*, p. 259). Diese Zahlen sind aber nicht ganz richtig, sondern sie müssen noch mit 0,4536, dem Verhältniss von 1 engl. Pfd. zu 1 kg, multiplicirt werden, um den Péclet-schen Zahlen zu entsprechen. Ferner hat Maxwell die Zahlen, welche sich auf eine Stunde als Zeiteinheit beziehen, so angewandt, als ob sie sich auf eine Secunde bezögen.

[1]) Dieser Schlussparagraph der ersten Auflage ist nicht in den Entwurf aufgenommen. Vielleicht beabsichtigte der Verfasser ihn noch umzuarbeiten und zu erweitern. D. H.

3) Die Wärmeleitung ist von dem Drucke, unter welchem das Gas steht, innerhalb gewisser Grenzen unabhängig.

4) Das Wärmeleitungsvermögen ist bei leichteren Gasen grösser als bei schwereren, und muss daher insbesondere beim Wasserstoff bedeutend grösser sein, als bei allen anderen Gasen.

ANHANG.

Abhandlung I.

(Abhandlung XVII. der früheren Sammlung.)

Ueber die Natur des Ozon.

Vorgetragen in der Züricher naturforschenden Gesellschaft am 8. März 1858; abgedruckt in Pogg. Ann. Aprilheft 1858, Bd. CIII, S. 644; Phil. Mag. 4th Ser., Vol. XVI, p. 45; Archives des sciences phys. et nat., Bibl. univ. de Genève, 2e série, t. II, p. 150.

Im Januarhefte des Phil. Mag. [1]), S. 24 befindet sich ein Aufsatz von Schönbein, in welchem der Entdecker des Ozon eine neue Eigenschaft dieser merkwürdigen Modification des Sauerstoffs mittheilt. Während nämlich das Ozon auf die oxydirbaren Substanzen und selbst auf edle Metalle eine starke oxydirende Wirkung ausübt, hat Schönbein gefunden, dass Papierstreifen, welche mit Bleisuperoxyd gefärbt sind, wenn man sie feucht in stark ozonisirte Luft bringt, dort gebleicht werden, indem das Bleisuperoxyd zu Bleioxyd reducirt wird, wobei zugleich, wie Schönbein anderweitig nachgewiesen hat, das Ozon zerstört, d. h. in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt wird.

Diese Mittheilung hat mich in der Ansicht, welche ich schon früher über die Natur des Ozon hatte, bestärkt, und ich glaube daher, dieselbe jetzt als eine Hypothese veröffentlichen zu dürfen.

In meiner Abhandlung „über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen“ [2]), habe ich die Beziehungen, welche zwischen

---

[1]) 4th Ser. Vol. XV.

[2]) Abhandlung XIV. der früheren Sammlung; vergl. oben Abschnitt I.

den Volumen der einfachen und zusammengesetzten Gase bestehen, durch die Annahme zu erklären gesucht, dass auch in einfachen Gasen mehrere Atome zu einem Molecüle verbunden sind, dass z. B. ein Sauerstoffmolecül aus zwei Atomen besteht. Ich glaube nun, dass es unter besonderen Umständen geschehen kann, dass von der grossen Anzahl von Molecülen, welche sich in einem gewissen Quantum Sauerstoffgas befinden, ein kleiner Theil in seine beiden Atome zerlegt wird, welche dann getrennt unter den übrigen Molecülen umherfliegen. *Diese vereinzelten Sauerstoffatome, welche sich in ihrem Verhalten gegen fremde Körper natürlich von solchen Atomen, die je zwei zu Molecülen verbunden sind, unterscheiden müssen, sind meiner Ansicht nach das Ozon* [1]).

Betrachten wir hiernach zunächst die wichtigsten Entstehungsweisen des Ozon.

Wenn in Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft Electricität ausströmt, oder wenn electrische Funken hindurchschlagen, so bildet sich dadurch Ozon, wobei die Art der Electricität, ob sie positiv oder negativ ist, keinen Unterschied macht. Diese Wirkung kann man wohl einfach der abstossenden Kraft der Electricität zuschreiben, indem die beiden Atome eines Molecüls, wenn sie mit gleicher Electricität geladen sind, in derselben Weise aus einander getrieben werden, wie man es an grösseren Körpern beobachtet.

Wenn Sauerstoff unter geeigneten Umständen durch Electrolyse aus seinen Verbindungen ausgeschieden wird, so erhält man ihn ozonisirt. Dieses erklärt sich daraus, dass im Momente der Ausscheidung die Sauerstoffatome vereinzelt sind. Die meisten verbinden sich sogleich an der Electrode je zwei zu Molecülen, wobei vielleicht die Electrode selbst, wenn diese z. B. aus Platin besteht, mit wirksam ist. Ein kleiner Theil der Atome aber bleibt vereinzelt, und diese bilden das dem Sauerstoff beigemischte Ozon.

---

[1]) Ich will hier gleich bemerken, dass es nur einen geringen, das eigentliche Wesen meiner Erklärung gar nicht berührenden Unterschied macht, wenn man annimmt, dass die Atome, welche aus der Zerlegung der gewöhnlichen Sauerstoffmolecüle entstehen, nicht ganz frei bleiben, sondern sich mit noch unzerlegten Molecülen des umgebenden gewöhnlichen Sauerstoffs in loser Weise verbinden. Solche lose gebundenen Atome sind ebenso geeignet, die weiter unten erwähnten Wirkungen hervorzubringen, wie freie Atome. (1866.)

Eine dritte Entstehungsart endlich findet statt, wenn atmosphärische Luft in Berührung mit feuchtem Phosphor ist. Diesen Process kann man sich vielleicht so denken. Indem der Phosphor sich mit dem umgebenden Sauerstoff verbindet, muss eine Anzahl der mit ihm in Berührung kommenden Sauerstoffmolecüle in ihre zwei Atome zerlegt werden, und dabei kann es geschehen, dass er sich nicht mit beiden verbindet, sondern dass das eine durch die Wärmebewegung aus seiner Wirkungssphäre entfernt wird, und dann vereinzelt bleibt. Es ist möglich, dass hierbei noch ein besonderer Umstand wirksam ist. Aus der Electrolyse ist es bekannt, dass in der Verbindung *verschiedenartiger* Atome zu einem Molecüle ein Theil des Molecüls positiv electrisch und der andere negativ electrisch ist. Dieses findet vielleicht auch bei der Verbindung zweier *gleichartiger* Atome, also z. B. zweier Sauerstoffatome statt, indem auch von diesen das eine positiv und das andere negativ electrisch wird [1]). Da nun bei der Oxydation des Phosphor der Sauerstoff jedenfalls als negativer Bestandtheil in die Verbindung tritt, so kann es sein, dass von den beiden Sauerstoffatomen, welche aus einem Molecüle entstehen, vorzugsweise das negative von dem Phosphor festgehalten wird, und das positive ungehindert, oder doch weniger gehindert fortfliegen kann. Wenn dieses dann auch später im Verlaufe seiner Bewegungen und seiner Berührungen mit anderen Gasmolecülen oder mit festen Wänden seinen positiv electrischen Zustand verliert, und dadurch zur Verbindung mit dem Phosphor geeigneter wird, so kann es in diese doch nicht eher eintreten, als bis es wieder einmal durch seine Bewegung in die Wirkungssphäre des Phosphor gelangt.

Bekanntlich finden bei der Ozonisirung durch Phosphor einige auffällige Erscheinungen statt, z. B. dass verdünnter Sauerstoff leichter ozonisirt wird, als dichterer, und Sauerstoff, der mit Wasserstoff oder Stickstoff gemischt ist, leichter als reiner. Ich glaube, dass sich auch für manche dieser Nebenerscheinungen

---

[1]) Ich glaube hier daran erinnern zu dürfen, dass zu der Zeit, als ich dieses schrieb und veröffentlichte, in den Aufsätzen von Schönbein noch nicht von zwei verschiedenen Arten activen Sauerstoffs, sondern nur vom Ozon die Rede war. Erst in später erschienenen Aufsätzen sprach auch Schönbein die Ansicht aus, dass gewöhnlicher Sauerstoff aus zwei in verschiedenen Zuständen befindlichen Bestandtheilen bestehe, die er Ozon und Antozon nannte und mit $\overset{0}{\ominus}$ und $\overset{0}{\oplus}$ bezeichnete. (1866.)

wahrscheinliche oder wenigstens mögliche Erklärungsgründe angeben lassen, indessen will ich auf diese hier nicht eingehen.

Der vorher als möglich erwähnte Umstand, dass in der Verbindung zweier Sauerstoffatome zu einem Molecüle die beiden Atome entgegengesetzt electrische Zustände haben, kann auch zur Erklärung einiger anderer Erscheinungen dienen. Dass das in einer Sauerstoffmenge gebildete Ozon nicht nach kurzer Zeit von selbst wieder verschwindet, indem die getrennten Atome sich wieder zu Molecülen verbinden, hat seinen Grund vielleicht darin, dass, nachdem die freien Atome ihren electrischen Zustand verloren haben, damit auch ihr Bestreben, sich zu vereinigen, geringer geworden ist; wie ja auch Sauerstoff, selbst wenn er ozonisirt ist, mit Wasserstoff gemischt sein kann, ohne sich mit ihm zu verbinden [1]).

Wenn ozonisirter Sauerstoff erhitzt wird, so wird dadurch das Ozon zerstört. Dieses lässt sich vielleicht daraus erklären, dass die hohe Temperatur gerade so, wie sie die Verbindung von Sauerstoff mit Wasserstoff und anderen oxydirbaren Substanzen veranlassen kann, auch die Vereinigung der getrennten Sauerstoffatome veranlasst.

Durch Versuche von Becquerel und Fremy hat sich gezeigt, dass eine gegebene Menge Sauerstoffgas sich durch electrische Funken, wenn das Ozon mit dem Sauerstoff gemischt bleibt, nur bis zu einem gewissen Grade ozonisiren lässt, während, wenn das gebildete Ozon immer gleich beseitigt wird, z. B. durch Oxydation von Silber, nach und nach die ganze Sauerstoffmenge in Ozon verwandelt werden kann. Dieses deutet darauf hin, dass, wenn schon zu viele einzelne Atome in dem Gase enthalten sind, diese sich wieder unter einander verbinden, und es kann sein, dass die electrischen Funken selbst die Fähigkeit haben, unter veränderten Umständen auch die umgekehrte Wirkung zu üben, nämlich die Vereinigung getrennter Atome zu befördern,

---

[1]) Wenn die Sauerstoffatome, welche das Ozon bilden, sich mit anderen gewöhnlichen Sauerstoffmolecülen in loser Weise verbunden haben, und wenn sie in den so entstandenen complicirteren Molecülen als negativ-electrische Bestandtheile enthalten sind, und sich daher sämmtlich in einem und demselben electrischen Zustande befinden, so wird dadurch ihr geringes Bestreben, sich gegenseitig zu zweiatomigen Molecülen zu verbinden, um so mehr erklärlich (1866).

ähnlich wie sie die Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff einleiten können.

Betrachten wir nun einige Wirkungen des Ozon.

Die Hauptwirkung, nämlich die starke Oxydation, kann nach der gegebenen Erklärung vom Ozon als von selbst verständlich angesehen werden, denn es ist klar, dass getrennte[1]) Sauerstoffatome in Verbindungen mit fremden Körpern leichter eintreten können, als solche Atome, die schon unter sich zu je zweien verbunden sind, und aus dieser Verbindung erst gelöst werden müssen, um zur Verbindung mit anderen Stoffen geeignet zu werden. In dieser Beziehung ist das Ozon mit dem Sauerstoff im *status nascens* zu vergleichen, nur dass bei dem letzteren noch der electrische Zustand mit in Betracht kommt. Wenn nämlich Sauerstoff aus einer Verbindung, in welcher er electronegativ war, ausgeschieden wird, so wird er in eine andere Verbindung, in welcher er auch electronegativ sein muss, aus doppeltem Grunde leicht eintreten, erstens weil die Atome noch vereinzelt sind, und zweitens, weil sie schon den richtigen electrischen Zustand haben. Es kann daher der Sauerstoff im *status nascens* in manchen Fällen an Wirksamkeit das Ozon noch übertreffen.

Eine mit der vorigen verwandte Wirkung ist die, dass eine Platinplatte durch Eintauchen in ozonisirten Sauerstoff galvanisch polarisirt wird. Bekanntlich werden die beiden Electroden, welche zur galvanischen Wasserzersetzung dienen, dadurch in der Weise polarisirt, dass sie für sich allein einen entgegengesetzten Strom hervorzubringen vermögen. Man erklärt dieses daraus, dass die eine Electrode mit einer Schicht von Wasserstoffgas und die andere mit einer Schicht von Sauerstoffgas belegt ist. Hiermit stimmt es auch überein, dass eine Platinplatte, welche in Wasserstoffgas getaucht wird, dadurch ebenfalls positive Polarisation annimmt. Taucht man dagegen eine Platinplatte in gewöhnliches Sauerstoffgas, so tritt die entsprechende Erscheinung, welche man vielleicht erwarten könnte, dass die Platte hierdurch negativ polarisirt wird, nicht ein, und hierin scheint ein Widerspruch gegen die erwähnte Erklärung zu liegen. Indessen glaube ich, dass man sich von diesem Unterschiede folgendermaassen Rechenschaft geben kann. Da ein Wassermolecül aus *zwei* Atomen Wasserstoff und *einem* Atome Sauerstoff

[1]) Oder nur schwach an anderen Molecülen haftende. (1866.)

besteht, so können die Atome des Wasserstoffgases, welche ebenfalls, wie die des Sauerstoffgases, je zwei zu Molecülen vereinigt sind, in die Verbindung mit Sauerstoff eintreten, ohne ihre Vereinigung unter einander aufzugeben. Die Atome des Sauerstoffgases dagegen sind, so lange sie unter einander zu Molecülen vereinigt sind, zur Verbindung mit dem Wasserstoff nicht geeignet. Daher kann der Sauerstoff in seinem gewöhnlichen Zustande keine galvanische Polarisation hervorbringen, erhält aber diese Fähigkeit durch Ozonisation.

Neben der oxydirenden Wirkung kann das Ozon, wie Schönbein am Bleisuperoxyd nachgewiesen hat, auch die entgegengesetzte Wirkung der Desoxydation üben, und das Ozon selbst wird dabei in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt. Da das letztere in gleicher Weise bei der Berührung des Ozon mit anderen Superoxyden stattfindet, so liegt die Vermuthung nahe, dass auch die Desoxydation nicht auf das Bleisuperoxyd allein beschränkt ist. Diese Wirkung lässt sich ohne Schwierigkeit erklären. Denkt man sich nämlich ein Oxyd, welches seinen Sauerstoff oder einen Theil desselben leicht abgiebt, in Berührung mit einem Gase, in welchem einzelne Sauerstoffatome sich bewegen, die sich mit zweiten Atomen zu verbinden suchen, so werden diese, indem sie mit dem Oxyde in Berührung kommen, ihm die nur schwach gebundenen Atome entziehen können, wodurch die doppelte Wirkung, die Reduction des Oxydes und das Verschwinden des Ozon zugleich erklärt ist.

Das Verhalten des Ozon ist in mancher Beziehung dem der Superoxyde ähnlich. Wasserstoffsuperoxyd z. B. hat bekanntlich eine starke oxydirende Wirkung, indem es sein zweites Sauerstoffatom leicht abgiebt. Bringt man dagegen Wasserstoffsuperoxyd mit Oxyden edler Metalle oder mit gewissen metallischen Superoxyden zusammen, so findet eine gegenseitige Reduction statt. Hierbei darf man wohl annehmen, dass die Sauerstoffatome, welche aus dem Wasserstoffsuperoxyd ausscheiden, sich mit denen, welche aus den metallischen Oxyden oder Superoxyden frei werden, zu Molecülen vereinigen.

Es kann bei dieser Erscheinung die Frage entstehen, weshalb die Atome des Ozon für sich allein, oder die in einem einzelnen Oxyde oder Superoxyde enthaltenen und leicht trennbaren Sauerstoffatome sich nicht ebenso leicht unter einander vereinigen können, als die Atome zweier verschiedenartiger Stoffe sich gegen-

seitig vereinigen. Dabei können aber mancherlei Nebenumstände von Einfluss sein. Zunächst ist der Aggregatzustand zu berücksichtigen. In einem festen Metalloxyde oder -superoxyde sind die einzelnen Theile in unveränderlicher Lage zu einander, und man kann daher annehmen, dass die Sauerstoffatome nicht in solche Berührung mit einander kommen, wie zur Vereinigung nothwendig ist. Ein flüssiger Körper dagegen schmiegt sich an den festen besser an, und seine Theilchen besitzen zugleich die nöthige Beweglichkeit, und ebenso verhält es sich mit einem luftförmigen Körper, der ausserdem an der Oberfläche des festen Körpers noch eine Verdichtung erleidet. Ferner kann es sein, dass der gleiche electrische Zustand, in welchem sich die Sauerstoffatome einer bestimmten Verbindung befinden, sie zur Vereinigung unter einander weniger geneigt macht, als zur Vereinigung mit dem unelectrischen Ozon, oder mit den Sauerstoffatomen einer anderen Verbindung, deren electrischer Zustand möglicherweise ein anderer sein kann. Auch das electrische Leitungsvermögen der Stoffe kann in Betracht kommen, indem die zur Vereinigung nothwendigen Aenderungen des electrischen Zustandes in Berührung mit metallischen Körpern leichter geschehen können, als im Inneren schlecht leitender Körper. Vielleicht lassen sich auch noch andere Gründe zur Beantwortung jener Frage beibringen, indessen werden die angeführten schon genügen, um wenigstens zu zeigen, wie viele Umstände hier zusammenwirken können, und dass man daher nicht erwarten darf, eine einfache Gesetzmässigkeit zu finden, welche für alle Fälle gültig bleibt.

(Bei der ersten Veröffentlichung dieser kleinen Abhandlung hatte ich zum Schlusse noch eine Bemerkung über Beobachtungen der Dichtigkeit des Ozon, welche kurz vorher von Andrews und Tait angestellt waren, hinzugefügt. Ich glaubte damals, das Ergebniss dieser Beobachtungen widerspreche meiner Erklärung des Ozon; indessen habe ich später erkannt, dass dieser Widerspruch nur scheinbar ist, indem er nicht die Hauptsache meiner Erklärung, sondern nur den schon oben (S. 160, Anmerkung) erwähnten, ganz untergeordneten Nebenpunct betrifft. Es wird hiervon in der folgenden Abhandlung[1]) noch weiter die Rede sein. 1866.)

[1]) Vergl. Abhandl. III, S. 181. D. H.

Abhandlung II.

(Abhandlung XVIII. der früheren Sammlung.)

Ueber den Unterschied zwischen activem und gewöhnlichem Sauerstoff.

Vorgetragen in der Züricher naturforschenden Gesellschaft am 19. October 1863; abgedruckt in der *Vierteljahrsschrift* dieser Gesellschaft Bd. VIII, S. 345; Pogg. Ann. Februarheft 1864, Bd. CXXI, S. 250; Phil. Mag. 4th Ser. Vol. XXVII, p. 261.

In einer im März 1858 mitgetheilten Abhandlung „über die Natur des Ozon“ [1]) habe ich von dieser Modification des Sauerstoffs eine Erklärung gegeben, welche mit meinen kurz vorher veröffentlichten Ansichten über den inneren Zustand der Körper, insbesondere der Gase, im Zusammenhange stand. Damals waren unsere Kenntnisse vom activen Sauerstoff noch viel geringer als jetzt. Der Gegensatz zwischen Ozon und Antozon war noch nicht entdeckt. Man wusste nur, dass der Sauerstoff durch verschiedene Processe in einen erregten Zustand gebracht werden kann, in welchem er stärker oxydirend wirkt als gewöhnlicher Sauerstoff, und diesen so veränderten Sauerstoff nannte man Ozon. Neben der oxydirenden Wirkung war eben damals von Schönbein zum ersten Male auch eine desoxydirende Wirkung beobachtet, nämlich die Desoxydation von Bleisuperoxyd, und die Veröffentlichung dieser Beobachtung [2]) war es, welche mir zur Mittheilung meiner Ansichten über das Ozon Veranlassung gab.

---

[1]) Siehe Abhandlung I., S. 157.

[2]) *Phil. Mag.* Januarheft 1858, S. 24.

Seitdem sind viele und wichtige experimentelle Untersuchungen über den activen Sauerstoff gemacht. Schönbein selbst hat seine Epoche machende Entdeckung des Ozon durch den Nachweis des Unterschiedes zwischen Ozon und Antozon vervollständigt. Unter den anderen Arbeiten muss ich vorzugsweise die höchst interessante Schrift von G. Meissner „Untersuchungen über den Sauerstoff" hervorheben, ferner die fortgesetzten Untersuchungen von Andrews und Tait [1]), und die schönen von v. Babo [2]) und Soret [3]) angestellten Beobachtungen.

Die Resultate dieser neueren Untersuchungen haben den Haupttheil meiner Erklärung in auffälliger Weise bestätigt; in zwei Punkten aber, welche von nur untergeordneter Bedeutung sind, stimmen sie nicht ganz mit derselben überein. Diese Abweichungen können vielleicht bei manchen Lesern Bedenken gegen die Richtigkeit meiner Erklärung erregen, da es nicht immer leicht ist, das Wesentliche einer Erklärung vom Unwesentlichen zu unterscheiden, und diese Unterscheidung im vorliegenden Falle noch dadurch erschwert wird, dass ich selbst in meiner ersten Darstellung auf einen unwesentlichen Punct ein grösseres Gewicht gelegt habe, als nöthig war. Ich halte es daher für zweckmässig, noch einmal auf den Gegenstand zurückzukommen, um mich darüber auszusprechen, bis wie weit ich meine Erklärung auch jetzt noch für richtig halte, und in welchen Puncten dagegen, meiner Ansicht nach, durch die neueren Untersuchungen kleine Aenderungen nothwendig geworden sind.

In meiner Abhandlung „über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen" habe ich den Schluss gezogen, dass im gewöhnlichen Sauerstoff die Atome nicht ganz vereinzelt, sondern je zwei zu Molecülen verbunden sind, einen Schluss, welcher auch mit den von Gerhardt über die Constitution der Gasmolecüle geäusserten Ansichten übereinstimmt, nur dass Gerhardt sich gerade über den Sauerstoff weniger bestimmt ausgesprochen hat, als ich, indem er nur sagt [4]): „das freie Sauerstoffatom ist aus mehreren (wenigstens zwei) Atomen zusammengesetzt." Auf

---

1) *Phil. Trans. of the Royal Soc. of London for* 1860, *p.* 113.

2) Berichte der naturf. Gesellschaft zu Freiburg in Br. Bd. III, Heft I.

3) *Comptes rendus*, *t. LVII*, *p.* 604 (October 1863).

4) Gerhardt, Lehrbuch der organischen Chemie, in deutscher Uebersetzung herausgegeben von Wagner, Bd. IV, S. 612 (französische Ausgabe t. IV, p. 574).

diesem früher von mir gezogenen Schlusse fussend, gab ich von dem in gewöhnlichem Sauerstoff enthaltenen activen Sauerstoff, welchen man damals ohne Unterschied Ozon nannte, die Erklärung, *dass er aus einzelnen, also nicht paarweise zu Molecülen verbundenen Atomen bestehe, welche sich unter den gewöhnlichen Molecülen zerstreut befinden.*

Indem ich diese Erklärung mit den damals bekannten Thatsachen verglich, und dazu zunächst die wichtigsten Entstehungsweisen des Ozon betrachtete, fand ich Gelegenheit, auch auf den Zustand der beiden in einem gewöhnlichen Sauerstoffmolecül enthaltenen Atome näher einzugehen, und meine Ansicht darüber zu äussern. Ich sagte nämlich, dass man sich den Process, welcher stattfindet, wenn durch Berührung von atmosphärischer Luft mit feuchtem Phosphor Ozon entsteht, vielleicht folgendermaassen denken könne [1]): „Indem der Phosphor sich mit dem umgebenden Sauerstoff verbindet, muss eine Anzahl der mit ihm in Berührung kommenden Sauerstoffmolecüle in ihre Atome zerlegt werden, und dabei kann es geschehen, dass er sich nicht mit beiden verbindet, sondern dass das eine durch die Wärmebewegung aus seiner Wirkungssphäre entfernt wird und dann vereinzelt bleibt. Es ist möglich, dass hierbei noch ein besonderer Umstand wirksam ist. Aus der Electrolyse ist es bekannt, dass in der Verbindung *verschiedenartiger* Atome zu einem Molecüle ein Theil des Molecüls positiv electrisch und der andere negativ electrisch ist. Dieses findet vielleicht auch bei der Verbindung zweier *gleichartiger* Atome, also z. B. zweier Sauerstoffatome, statt, indem auch von diesen das eine positiv und das andere negativ electrisch wird. Da nun bei der Oxydation des Phosphor der Sauerstoff jedenfalls als negativer Bestandtheil in die Verbindung tritt, so kann es sein, dass von den beiden Sauerstoffatomen, welche aus einem Molecül entstehen, vorzugsweise das negative von dem Phosphor festgehalten wird, und das positive ungehindert, oder doch weniger gehindert, fortfliegen kann.“

In diesen Sätzen, und wiederholt auch noch im weiteren Verlaufe der Abhandlung, ist, soviel ich weiss, zum ersten Male und zu einer Zeit, wo noch keine experimentellen Data vorlagen, die dazu nöthigten, die Ansicht ausgesprochen, dass die beiden in einem gewöhnlichen Sauerstoffmolecüle enthaltenen Atome

---

1) Oben S. 159.

entgegengesetzt electrische Zustände haben. Diese Ansicht ist durch die bald darauf gemachte Entdeckung, dass es zwei Arten von activem Sauerstoff giebt, welche Schönbein durch die Worte Ozon und Antozon unterschieden hat, und dass diese beiden sich zu gewöhnlichem Sauerstoff verbinden können, in merkwürdiger Weise bestätigt.

Was den Umstand anbetrifft, dass der active Sauerstoff sowohl oxydirend als auch desoxydirend wirken kann, so gab ich davon folgende Erklärung. Ungepaarte Atome können in Verbindungen mit anderen Stoffen leichter eintreten, als solche, die schon unter sich zu je zweien verbunden sind, und aus dieser Verbindung erst gelöst werden müssen, um zur Verbindung mit anderen Stoffen geeignet zu werden; jene werden daher stärker oxydirend wirken als diese. Denkt man sich ferner ein Oxyd resp. Superoxyd, welches seinen Sauerstoff oder einen Theil desselben leicht abgiebt, in Berührung mit einem Gase, in welchem sich Sauerstoffatome befinden, die das Bestreben haben, sich mit zweiten Atomen zu verbinden, so werden diese dem Oxyde die schwach gebundenen Atome entziehen können, wodurch gleichzeitig das Oxyd reducirt und der active Sauerstoff in gewöhnlichen übergeführt wird.

In Bezug auf diese doppelte Wirkung der Oxydation und Desoxydation verglich ich den activen Sauerstoff, wie er in gewöhnlichem Sauerstoff enthalten sein kann, mit demjenigen Sauerstoff, welcher sich in gewissen Superoxyden oder in Oxyden edler Metalle lose gebunden befindet, und indem ich Wasserstoffsuperoxyd als Beispiel wählte, sagte ich [1]: „Wasserstoffsuperoxyd z. B. hat bekanntlich eine starke oxydirende Wirkung, indem es sein zweites Sauerstoffatom leicht abgiebt. Bringt man dagegen Wasserstoffsuperoxyd mit Oxyden edler Metalle oder mit gewissen metallischen Superoxyden zusammen, so findet eine gegenseitige Reduction statt. Hierbei darf man wohl annehmen, dass die Sauerstoffatome, welche aus dem Wasserstoffsuperoxyd ausscheiden, sich mit denen, welche aus den metallischen Oxyden oder Superoxyden frei werden, zu Molecülen vereinigen."

Ich stellte dann die Frage auf, weshalb die in einem einzelnen Oxyde oder Superoxyde enthaltenen und leicht trennbaren

---

[1]) Oben S. 162.

Sauerstoffatome sich nicht ebenso leicht unter sich vereinigen können, wie die Sauerstoffatome einer Verbindung sich mit denen einer anderen Verbindung vereinigen. Unter den Gründen, welche ich zur Beantwortung als möglich bezeichnete, kommt auch der vor, dass die Sauerstoffatome verschiedener Verbindungen sich in verschiedenen electrischen Zuständen befinden können und der electrische Unterschied die Atome der einen Verbindung zur Vereinigung mit den Atomen der anderen Verbindung geneigter machen kann, als zur Vereinigung unter sich selbst.

Ueber die gegenseitige Reduction zweier Superoxyde hat Brodie in einer in den Londoner *Philos. Transact.* für 1850 veröffentlichten schönen Abhandlung, welche mir bei der Abfassung meines Aufsatzes unbekannt war, eine Ansicht ausgesprochen, welche in einem Puncte der von mir ausgesprochenen ähnlich ist, in anderen Puncten aber wesentlich von ihr abweicht. Brodie nimmt an, dass der Sauerstoff der beiden Verbindungen, welche auf einander einwirken, verschiedene chemische Zustände habe. Er sagt, der Sauerstoff sei in den Verbindungen *chemically polar*, und unterscheidet den positiv polaren und den negativ polaren Zustand. Zwei Quantitäten Sauerstoff, welche sich in diesen beiden Zuständen befinden, suchen sich unter einander chemisch zu verbinden, ebenso wie Sauerstoff und Wasserstoff sich verbinden können. Die Frage, worauf die chemische Verschiedenheit der beiden Sauerstoffmengen beruht, und wie die Molecüle beschaffen sind, entscheidet er nicht, sondern erklärt diese Frage am Schlusse seiner Abhandlung ausdrücklich für eine offene. Seine Ansicht scheint sich indessen dahin zu neigen, dass die Stoffe, welche in der Chemie als einfache betrachtet werden, selbst noch wieder aus anderen zusammengesetzt sind, „*that they consist of yet other and further elements*“. Vom Sauerstoff speciell sagt er: „*On this view, the real fact which lay hid under these phenomena, might be the synthesis of the oxygen from the ultimate and further elements of which the oxygen consisted.*“

Meine Erklärung dagegen führt die Erscheinungen ganz bestimmt auf eine einfache Molecularconstitution zurück, indem sie davon ausgeht, dass die Molecüle des gewöhnlichen Sauerstoffs zweiatomig sind, und dass die Atome das Bestreben haben, sich, wenn sie frei sind, wieder paarweise zu Molecülen zu vereinigen. Wenn zwischen zwei Sauerstoffatomen ein electrischer Gegensatz

besteht, so wird dadurch ihre Vereinigung befördert; aber selbst wenn dieser Gegensatz nicht besteht, so ist die Tendenz zur Vereinigung doch vorhanden, und der electrische Gegensatz bildet sich dann bei der Vereinigung von selbst. Auf diese Weise erklärt es sich, dass die Sauerstoffatome einer Verbindung sich zwar leichter mit den Sauerstoffatomen einer anderen Verbindung, welche einen anderen electrischen Zustand haben, vereinigen, dass aber unter geeigneten Umständen, z. B. bei erhöhter Temperatur, auch die Sauerstoffatome einer einzelnen Verbindung aus dieser austreten und sich unter einander zu Molecülen vereinigen können, und dass dadurch Sauerstoff von derselben Art entsteht, wie wenn zwei in verschiedenen Verbindungen enthaltene Sauerstoffmengen zusammentreten. Brodie's Ansicht, nach der nur solche Sauerstoffmengen, welche entgegengesetzte chemische Polarität haben, sich unter einander zu verbinden suchen, lässt diesen letzten Vorgang ganz unerklärt, und auch in den übrigen Vorgängen bleibt eine grössere Unbestimmtheit, als bei meiner Erklärung.

Nach dem bisher Gesagten kann ich dasjenige, was ich von meiner in der früheren Abhandlung ausgesprochenen Ansicht auch jetzt, nach den neueren Entdeckungen, noch glaube unverändert festhalten zu dürfen, kurz in folgende zwei Sätze zusammenfassen, von denen der eine dort von vornherein den Hauptpunct meiner Erklärung bildete, und der andere im Verlaufe der Auseinandersetzungen als ein wahrscheinlicher Satz mit zu Hülfe genommen wurde: 1) *Gewöhnlicher Sauerstoff besteht aus gepaarten, activer Sauerstoff aus ungepaarten Atomen*[1]). 2) *Die beiden Atome, welche ein Molecül gewöhnlichen Sauerstoffs bilden, befinden sich in entgegengesetzten electrischen Zuständen.*

Ich gehe nun dazu über, die beiden Puncte zu besprechen, in welchen ich glaube, meine ursprünglich ausgesprochene Ansicht ändern zu müssen.

Zu jener Zeit war, wie schon erwähnt, nichts davon bekannt, dass es ausser dem Ozon noch eine zweite Art von activem Sauerstoff gebe, und vom Ozon wusste man noch nicht, dass in

[1]) Unter *gepaarten* Atomen verstehe ich hier solche Atome, von denen je *zwei* zu einem Molecüle verbunden sind, und unter *ungepaarten* Atomen solche, die sich nicht in dieser bestimmten Verbindung zu je *zweien* befinden und die leichter, als so verbundene Atome, einzeln in Wirksamkeit treten können. (1866.)

seinem Verhalten zu dem in verschiedenen Verbindungen befindlichen Sauerstoffe irgend ein Unterschied der Art stattfinde, wie in dem Verhalten einer Electricität zu der gleichartigen oder zu der entgegengesetzten Electricität. Ich glaubte es daher als eine Thatsache betrachten zu müssen, dass ein solcher Unterschied nicht bestehe. Da nun einerseits nach meiner Ansicht über den Zustand der gewöhnlichen Sauerstoffmolecüle vorauszusetzen war, dass die Atome eines Molecüls im Momente, wo sie sich trennen, entgegengesetzt electrisch seien; da ich aber andererseits es für eine durch Beobachtungen festgestellte Thatsache hielt, dass der durch diese Trennung entstandene active Sauerstoff bei seinem weiteren Fortbestehen keine Eigenschaften besitze, welche diesem electrischen Gegensatze entsprechen, so machte ich die Annahme, dass der electro-positive oder electronegative Zustand, welchen die Atome im Momente der Trennung haben, sich nachher verliere, und die Atome electrisch neutral werden. Man wird aber zugestehen, dass diese Annahme nicht durch die meiner Erklärung zu Grunde liegende Idee nothwendig bedingt war, sondern dass es nur eine Nebenannahme ist, die zu Hülfe genommen werden musste, um dem damals vorausgesetzten Sachverhalte zu genügen. Sie kann daher, soweit die verbesserten Kenntnisse über den Sachverhalt es erfordern, aufgegeben und abgeändert werden, ohne dass die Grundidee meiner Erklärung davon berührt wird.

Es kommen in der Chemie häufig Fälle vor, wo eine gegegebene Quantität Sauerstoff sich vollständig mit einem anderen Stoffe verbindet, und zwar so, dass alle Atome dieses Sauerstoffs in der Verbindung in gleicher Weise enthalten sind, und daher auch alle einen und denselben electrischen Zustand, in den meisten Fällen den electro-negativen, haben müssen. Wenn nun der obigen Annahme gemäss in dem Sauerstoff, bevor er die Verbindung mit dem anderen Stoffe eingeht, die Hälfte der Atome electro-positiv und die andere Hälfte electro-negativ ist, so muss beim Entstehen der Verbindung die eine Hälfte der Atome ihren electrischen Zustand ändern. Ebenso kommen umgekehrt Fälle vor, wo Sauerstoff aus einer Verbindung ausgeschieden wird, und wo im Momente der Ausscheidung, wie man voraussetzen darf, alle Atome gleichen electrischen Zustand haben, während nachher, nachdem der frei gewordene Sauerstoff in seinen gewöhnlichen Zustand übergegangen ist, die Atome, der Annahme nach, zur

Hälfte positiv und zur Hälfte negativ sind. Hiernach darf man die electrische Verschiedenheit der Sauerstoffatome nicht so auffassen, als ob es zwei Arten von Sauerstoffatomen gäbe, von denen die einen ein- für allemal electro-positiv, und die anderen ein- für allemal electro-negativ sind, sondern man muss die Möglichkeit des Ueberganges aus dem einen Zustande in den andern zugestehen.

Darin liegt zugleich die Möglichkeit ausgesprochen, dass die Atome, wenigstens momentan, sich auch in Zwischenzuständen befinden, und unter andern auch unelectrisch sein können. Ob aber die Uebergänge immer plötzlich stattfinden, oder ob die Atome auch in jenen Zwischenzuständen für längere Zeit verharren und von einem zum andern allmälig übergehen können, ist damit noch nicht entschieden, sondern kann nur aus Beobachtungsdaten geschlossen werden.

Beim Ozon im engeren Sinne sprechen die von Schönbein in neuerer Zeit beobachteten Thatsachen dafür, dass die activen Atome, welche das Ozon bilden, electro-negativ sind, und diesen electrischen Zustand so lange, wie das Ozon als solches besteht, unveränderlich beibehalten. Wie sich das Antozon in Bezug auf die Beständigkeit seines electrischen Zustandes verhält, lässt sich aus den bisher bekannten Thatsachen noch nicht mit Sicherheit entnehmen.

Der zweite Punct, in welchem ich glaube meine ursprünglich gegebene Erklärung etwas ändern zu müssen, hängt mit den Volumenänderungen zusammen, welche der Sauerstoff dadurch erleidet, dass ein Theil desselben aus dem gewöhnlichen in den activen Zustand oder umgekehrt übergeht.

In der schon citirten Abhandlung „über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen“, habe ich alle Volumenverhältnisse gasförmiger Körper auf den einen Satz zurückgeführt, „dass bei gleicher Temperatur die einzelnen Moleciile aller Gase in Bezug auf ihre fortschreitende Bewegung gleiche lebendige Kraft haben“ [1]). Wenn dieser Satz richtig ist, so müssen von allen Gasen bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke in gleichen Räumen gleich viele Molecüle sein. Betrachtet man nun eine gewisse Menge gewöhnlichen Sauerstoffs, so sind darin meiner Ansicht nach die Atome paarweise zu Molecülen verbunden. Werden bei der Erregung dieses Sauerstoffs eine Anzahl von Molecülen in ihre Atome zerlegt, so fragt es sich nun, wie sich diese

[1]) Oben S. 22.

einzelnen Atome verhalten, ob sie vereinzelt bleiben und für sich allein ihre Bewegungen machen, so dass jedes dieser Atome in dem Gase die Rolle eines Molecüls spielt, oder ob sie irgend welche andere Verbindungen eingehen.

Ich habe bei meiner ersten Erklärung angenommen, dass die getrennten Atome vereinzelt bleiben und Molecüle für sich bilden, so dass also im erregten Sauerstoff mehr Molecüle enthalten seien, als in derselben Quantität Sauerstoff im unerregten Zustande, und daraus schloss ich, dass der Sauerstoff im erregten Zustande ein grösseres Volumen einnehme, als im unerregten. Es existirten damals freilich schon Versuche über die Dichtigkeit des Ozon von Andrews und Tait[1]), welche das jener Annahme widersprechende Resultat gegeben hatten, dass ozonhaltiger Sauerstoff, wenn das Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt wird, dabei an Volumen zunimmt; diese Versuche standen aber damals noch so isolirt da, und schienen mir wegen ihrer Schwierigkeit so viele mögliche Fehlerquellen zu enthalten, dass ich, ohne die Geschicklichkeit und Sorgfalt jener Forscher in Zweifel zu ziehen, doch glaubte, meinen Bedenken an der Zuverlässigkeit des Resultats noch Raum geben und meine Annahme festhalten zu dürfen.

Seitdem haben dieselben beiden Forscher ihre Untersuchung des Gegenstandes fortgesetzt, und auch von Babo und Soret haben Beobachtungen darüber angestellt. Durch diese Untersuchungen, bei deren Beschreibung die betreffenden Autoren immer nur von Ozon und nicht von zwei Arten von activem Sauerstoff sprechen, hat sich jenes früher gefundene Resultat, dass ozonhaltiger Sauerstoff ein geringeres Volumen einnimmt, als dieselbe Menge Sauerstoff, wenn sie sich durchweg im gewöhnlichen Zustande befindet, vollkommen bestätigt, und als specielles Ergebniss hat sich noch herausgestellt, dass die Differenz zwischen den beiden Volumen gerade so gross ist, als ob der Theil des Sauerstoffs, welcher sich im Zustande von Ozon befindet, gar nicht existirte.

Es fragt sich nun, ob und in welcher Weise meine Erklärung, dass der active Sauerstoff sich vom gewöhnlichen dadurch unterscheidet, dass er aus ungepaarten Atomen besteht, mit dieser in

---

[1]) *Proc. of the R. Soc. of London, Vol. VIII*, p. 498, und Pogg. Ann. Bd. CII, S. 625.

Bezug auf das Volumen gefundenen Thatsache in Einklang zu bringen ist. Man muss es nach diesen Beobachtungen als ausgemacht betrachten, dass die ungepaarten Atome, aus welchen das Ozon besteht, nicht vereinzelt bleiben und Molecüle für sich bilden, sondern sich irgendwie an die Molecüle des umgebenden gewöhnlichen Sauerstoffs anschliessen, und mit ihnen zusammen complicirtere Molecüle bilden. Um aber dabei doch das Wesentliche meiner Erklärung aufrecht zu erhalten, muss man über die Constitution der so entstandenen complicirteren Molecüle bestimmte Annahmen machen.

Man muss nämlich zunächst annehmen, dass die complicirteren Molecüle nicht aus mehreren Atompaaren bestehen, wie wenn mehrere gewöhnliche Sauerstoffmolecüle sich unter einander verbunden hätten, sondern dass die Atome, welche den activen Sauerstoff bilden, als *ungepaarte* Atome in den Molecülen enthalten sind. Der einfachste Fall der Art ist der, wenn jedes der complicirteren Molecüle aus einem Atompaare und einem damit verbundenen activen Atome besteht; sollten aber mehrere active Atome in ihm vorkommen, so müssten diese sich in solchen Lagen befinden, dass sie keine unter sich verbundenen Paare bilden, sondern als einzelne Atome an dem Molecüle haften, und als solche auch von ihm ausgeschieden werden können. Ferner muss man, um die starke oxydirende Wirkung des activen Sauerstoffs zu erklären, annehmen, dass es leichter ist, jene ungepaarten Atome von den Molecülen zu trennen, als zwei zu einem Paare verbundene Atome von einander zu scheiden, dass also im Verhältnisse zu der Kraft, mit welcher zwei gepaarte Atome sich gegenseitig festhalten, die ungepaarten Atome nur lose gebunden sind.

Hiernach besteht die zweite Aenderung, welche ich glaube mit meiner Erklärung vornehmen zu müssen, einfach darin, dass ich, anstatt die ungepaarten Atome als vollkommen frei zu betrachten, nur sage, sie können möglicher Weise *entweder frei oder lose gebunden sein.*

Der Fall, wo ein Atom an irgend ein Molecül lose gebunden ist, ist von dem, wo es frei ist, in chemischer Beziehung sehr wenig verschieden, und es hätte um so näher gelegen, ihn bei meiner ersten Erklärung gleich mit ins Auge zu fassen, als ich selbst schon den in reinem Sauerstoff enthaltenen activen Sauerstoff mit solchem Sauerstoff verglich, der in Superoxyden oder

Oxyden edler Metalle lose gebunden vorkommt. Ich muss es daher als eine Unachtsamkeit eingestehen, dass ich damals auf den Punct, dass die Atome ganz frei seien, irgend ein Gewicht legte, und aus diesem Grunde das Resultat der ersten Beobachtungen von Andrews und Tait für unwahrscheinlich hielt, und dass ich nicht vielmehr von vornherein jene beiden Fälle als gleich möglich bezeichnete. Wenn man die Alternative stellt, dass die ungepaarten Atome frei oder lose gebunden sein können, so umfasst die Erklärung nicht nur den in reinem Sauerstoffe enthaltenen activen Sauerstoff und den, welcher in irgend einer chemischen Verbindung in solcher Weise enthalten ist, dass er leicht in andere Verbindungen übertritt, und insofern activ genannt werden kann, sondern auch den Sauerstoff im *status nascens.*

Ich will nun noch einige Bemerkungen darüber machen, wie man sich, meiner Ansicht nach, die in reinem Sauerstoffe befindlichen complicirteren Molecüle, welche die activen Atome enthalten, etwa constituirt denken kann. Dabei muss ich aber ausdrücklich hervorheben, dass ich das, was hierüber zu sagen ist, nicht als nothwendig mit zu meiner Erklärung gehörig betrachte, sondern glaube, dass man die Erklärung, soweit sie im Vorigen enthalten ist, annehmen kann, selbst wenn man über die Specialitäten der Molecularconstitution noch verschiedener Ansicht sein sollte. Ich will daher, bevor ich zu diesen Bemerkungen übergehe, das Wesentliche meiner Erklärung in der den neueren Entdeckungen angepassten Form noch einmal kurz zusammenfassen:

> *Die Molecüle des gewöhnlichen Sauerstoffs sind zweiatomig, und enthalten je ein electro-positives und ein electro-negatives Atom. Der active Sauerstoff besteht aus ungepaarten Atomen, welche entweder frei oder lose gebunden sein können, und je nachdem diese Atome electro-negativ oder electro-positiv sind, bilden sie Ozon oder Antozon.*

Alle oben genannten Beobachter, welche gefunden haben, dass ozonhaltiger Sauerstoff ein kleineres Volumen einnimmt, als gewöhnlicher, sind darüber einig, dass im ersteren complicirtere Molecüle vorkommen müssen, als im letzteren. In der That ist dieses auch, wie schon gesagt, als ein unmittelbares Ergebniss jener Beobachtungen anzusehen, sofern man den Satz, dass das Volumen eines Gases der Anzahl seiner Molecüle proportional

ist, als feststehend betrachtet. Ueber die Art, wie man sich die Zusammensetzung der Molecüle zu denken habe, sind sie aber verschiedener Ansicht.

Andrews und Tait knüpfen ihre Betrachtung an Versuche, welche sie mit zusammengesetzten Gasen, besonders mit Stickstoffoxyd und Kohlenoxyd angestellt haben. Als sie innerhalb dieser Gase dieselben electrischen Entladungen stattfinden liessen, durch welche sie die Erregung des Sauerstoffs bewirkt hatten, beobachteten sie ebenso, wie bei diesem, Volumverringerung, welche sie daraus erklären, dass die Bestandtheile der betreffenden Gase unter dem Einflusse der Entladungen theilweise aus ihren bisherigen Verbindungen gelöst und in andere Verbindungen übergeführt werden, welche ein geringeres Volumen einnehmen. Hiervon ausgehend sprechen sie die Vermuthung aus, dass auch der Sauerstoff nicht, wie man bis jetzt annimmt, ein einfacher, sondern ein chemisch zusammengesetzter Stoff sei, dessen Bestandtheile sich ebenfalls in verschiedener Weise unter einander verbinden können. Diese Erklärungsweise, welche mit der Brodie'schen übereinstimmt, weicht von den sonst verbreiteten Ansichten so sehr ab, dass man, wie ich glaube, nur dann auf sie eingehen dürfte, wenn keine andere Erklärung möglich wäre.

Von Babo schliesst sich einer früher von Weltzien[1]) ausgesprochenen Ansicht an, welche meiner Erklärung entgegengesetzt ist, indem sie dahin geht, dass der gewöhnliche Sauerstoff aus einfachen Atomen und das Ozon aus zweiatomigen Molecülen bestehe, und er verspricht, seine Gründe dafür in einer späteren Abhandlung zu entwickeln[2]). Dieser Ansicht kann ich in keiner Weise beipflichten, da schon die Vergleichung des Volumens des Sauerstoffs mit den Volumen seiner Verbindungen mich, ganz unabhängig vom Ozon, zu der Annahme geführt hatte, dass der Sauerstoff aus zweiatomigen Molecülen bestehen müsse, und ich ferner nicht einsehe, wie sich die Wirkungen des Ozon

---

[1]) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 128.

[2]) Mit Bezug auf die Worte: „und er verspricht, seine Gründe dafür in einer späteren Abhandlung zu entwickeln" sagt Hr. Weltzien in den *Ann. der Chem. und Pharm.* Bd. CXXXVIII, S. 164, dieses sei ein Irrthum, indem er kein solches Versprechen gegeben habe. Ich denke aber, dass jeder, der meinen Satz mit einiger Aufmerksamkeit liest, erkennen wird, dass jene Worte sich gar nicht auf Herrn Weltzien, sondern auf Herrn von Babo beziehen. (1866.)

und die gegenseitige Verbindung von Ozon und Antozon zu gewöhnlichem Sauerstoff erklären sollen, wenn die Molecüle des Sauerstoffs als einatomig vorausgesetzt werden. Ich muss natürlich, bevor ich weiter auf die Beurtheilung dieser Ansicht eingehen kann, abwarten, welche Gründe von Babo für dieselbe beibringen wird.

Soret spricht über die Art der Zusammensetzung der Molecüle keine bestimmte Ansicht aus. Er erklärt es zuerst als ein Ergebniss der Beobachtungen, dass das Ozon Molecüle von mehr Atomen haben müsse, als der gewöhnliche Sauerstoff, und indem er dann anführt, dass eine grosse Anzahl von Chemikern und Physikern jetzt annehmen, dass beim gewöhnlichen Sauerstoffe die Molecüle schon zweiatomig seien, sagt er, dass man dieser Annahme gemäss den Molecülen des Ozon mehr als zwei Atome zuschreiben müsse. Er erörtert dann zunächst als Beispiel den einfachsten Fall, dass ein Molecül aus drei Atomen bestehe, und fährt dann fort: „*Il est clair que rien dans les faits connus ne prouve que l'ozone resulte du groupement de 3 atomes plutôt que de 4, 5 etc.; pour déterminer ce nombre il faudrait connaître la densité de ce corps.*“ In einer Anmerkung sagt er, da nach den Versuchen von Sainte-Claire Deville und Troost und von Bineau die Dichtigkeit des Schwefeldampfes in der Nähe des Siedepunctes dreimal so gross sei, als bei sehr hohen Temperaturen, so existire vielleicht eine Analogie zwischen diesen beiden Zuständen des Schwefels und den beiden allotropen Zuständen des Sauerstoffs, in welchem Falle man beim Ozon eine solche Molecularconstitution voraussetzen müsse, dass seine Dichtigkeit dreimal so gross sei, als die des gewöhnlichen Sauerstoffs. Hiernach müssten also, wenn die gewöhnlichen Sauerstoffmolecüle zweiatomig sind, beim Ozon die Molecüle sechsatomig sein.

Ich glaube nun, dass die oben angeführten, aus meiner Erklärung hervorgehenden Bedingungen, welche die in erregtem Sauerstoffe befindlichen complicirteren Molecüle erfüllen müssen, Anhaltspuncte geben, um, wenn auch nicht mit Sicherheit über die Zusammensetzung dieser Molecüle zu entscheiden, so doch über den Grad der Wahrscheinlichkeit der verschiedenen möglichen Zusammensetzungsweisen gewisse Schlüsse zu ziehen. Ich will dabei zunächst das Ozon im engeren Sinne betrachten, welches durch sein chemisches und physikalisches Verhalten schliessen lässt, dass es aus electro-negativen Atomen besteht. Da nun

nach meiner Erklärung die activen Atome als ungepaarte Atome in den betreffenden Molecülen enthalten sein müssen, und da sie ferner im vorliegenden Falle gleiche electrische Zustände haben müssen, so wird es aus diesen beiden Gründen viel wahrscheinlicher, dass in einem Molecüle nur Ein Ozonatom enthalten ist, als dass mehrere solche in ihm vorkommen. Der von Soret beispielsweise angeführte Fall, wo die complicirteren Molecüle aus drei Atomen bestehen, scheint mir daher mit den Fällen, wo sie aus vier, fünf etc. Atomen bestehen, nicht bloss gleichberechtigt zu sein, sondern sich vor ihnen durch eine bei Weitem grössere Wahrscheinlichkeit auszuzeichnen. Was den anderen von Soret speciell angeführten Fall betrifft, in welchem die Molecüle aus sechs Atomen bestehen müssten, so kann ich diesen von meinem Standpuncte aus nur als sehr unwahrscheinlich betrachten [1]).

---

1) (Die nachfolgende Anmerkung ist, während diese Abhandlung in Pogg. Ann. gedruckt wurde, noch als Nachtrag hinzugefügt.)

Als ich diese Abhandlung schrieb, kannte ich die Arbeit von Soret nur aus der oben citirten, in den Comptes rendus der Pariser Academie enthaltenen Note. Seitdem habe ich aus einer in den Archives des sciences phys. et nat. (t. XVIII) und in den Verhandlungen des naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg (Bd. III) erschienenen vollständigeren Abhandlung [auch in Pogg. Ann. Bd. CXXI abgedruckt] einige weitere Aufschlüsse über Soret's Ansichten erhalten, indem sich in dieser Abhandlung mehrere nicht unwesentliche Ergänzungen befinden.

Die in den Compt. rend. stehende Anmerkung, in welcher davon die Rede ist, dass, nach Analogie der beiden Modificationen des Schwefeldampfes, das Ozon möglicherweise eine dreimal so grosse Dichtigkeit haben könne als gewöhnlicher Sauerstoff, kommt auch hier vor, aber mit folgendem, dort nicht befindlichen Schlusssatze: „doch macht bis jetzt keine Thatsache, soviel ich weiss, diese Analogie wahrscheinlich.“ — In einer anderen Anmerkung, welche in den Compt. rend. fehlt, wird über die von Weltzien aufgestellte Hypothese gesagt: „Diese Ansicht stimmt mit dem in dieser Abhandlung erwähnten Versuche überein, aber sie scheint nicht zu erklären, warum Ozon oxydirender ist als Sauerstoff.“ — Die in den Compt. rend. nur kurz als Beispiel angeführte Molecularconstitution, bei welcher ein Molecül aus *drei* Atomen besteht, ist hier etwas ausführlicher besprochen, und es sind dabei mehrere, meiner Ansicht nach sehr treffende Bemerkungen gemacht.

Aus diesen in der Abhandlung vorkommenden Stellen glaube ich schliessen zu dürfen, dass Soret auf die als Beispiel gewählte Molecularconstitution ein grösseres Gewicht legt, als es nach jener abgekürzten Note schien, und dass somit zwischen den Ansichten dieses geschickten und um die Erforschung der Eigenschaften des Ozon besonders verdienten Phy-

Wenn man annimmt, dass beim Ozon die activen Atome sich mit den gewöhnlichen Sauerstoffmolecülen zu neuen complicirteren Molecülen verbunden haben, so lässt sich daraus auch die Beständigkeit des Ozons, wenn es bei niederer Temperatur aufbewahrt wird, und insbesondere die Beständigkeit des electronegativen Zustandes der activen Atome leichter erklären, als bei der Annahme, dass die activen Atome vereinzelt bleiben. Wie nämlich überhaupt in chemischen Verbindungen jedes Atom einen gewissen electrischen Zustand hat, welcher nicht willkürlich und veränderlich ist, sondern zu den Eigenthümlichkeiten der Verbindung gehört, so kann man dieses auch von den zu einem Molecüle vereinigten Sauerstoffatomen voraussetzen, und im vorliegenden Falle annehmen, dass die activen Atome als electronegative in den Molecülen enthalten seien, und diesen electrischen Zustand so lange beibehalten müssen, wie sie sich in dieser Verbindung befinden.

Dabei ist es nicht nothwendig, dass der ozonhaltige Sauerstoff im Ganzen eine electroskopisch wahrnehmbare negativ-electrische Spannung zeige. Man kann nämlich, wie man es ja auch bei anderen chemisch zusammengesetzten Molecülen thut, annehmen, dass die electrischen Zustände der einzelnen Atome eines Molecüls in solchen Beziehungen zu einander stehen, dass das Molecül im Ganzen unelectrisch ist, indem nämlich die Mengen von freier positiver oder negativer Electricität, welche die einzelnen Atome eines Molecüls besitzen, als algebraische Summe gerade Null geben.

Ich muss nun noch vom *Antozon* sprechen.

Meissner hat bei seinen Untersuchungen über den Sauerstoff Beobachtungen gemacht, aus welchen er schliesst, dass bei der Erregung des Sauerstoffs durch electrische Induction neben dem Ozon noch ein anderer Stoff entsteht, welcher eine höchst

---

sikers und den meinigen eine mir sehr erfreuliche Uebereinstimmung herrscht. Auch Soret selbst spricht sich am Ende der Abhandlung über die Beziehung zwischen seiner Annahme und meiner früher aufgestellten Theorie dahin aus, dass zu meiner Hypothese, nach welcher das Ozon aus einzelnen, nicht paarweise verbundenen Atomen besteht, die Annahme, dass diese einzelnen Atome sich im Augenblicke, wo sie frei werden, gleich mit den unzerlegten Sauerstoffmolecülen verbinden, hinzugefügt werden kann, ohne dass meine Beweisführung dadurch erschüttert wird, und dass dann meine Theorie mit der von ihm auseinandergesetzten übereinstimmt.

merkwürdige Einwirkung auf den Wasserdampf ausübt und dadurch seine Existenz verräth. Durch weitere Verfolgung des Gegenstandes glaubt er sich davon überzeugt zu haben, dass dieser Stoff nichts anderes ist, als die von Schönbein mit dem Worte Antozon bezeichnete Modification des Sauerstoffs.

Das Ergebniss, dass bei der Erregung des Sauerstoffs durch electrische Induction gleichzeitig mit dem Ozon auch Antozon gebildet wird, stimmt sehr gut mit meiner Annahme überein, dass jedes Molecül des gewöhnlichen Sauerstoffs aus zwei entgegengesetzt electrischen Atomen besteht, und ich möchte, gegenüber der etwas veränderten Art, wie Meissner die Sache aufzufassen scheint, dass nämlich die Atome erst durch die electrische Influenz die entgegengesetzt electrischen Zustände annehmen, daran festhalten, dass der electrische Gegensatz zwischen den Atomen jedes Molecüls schon im Voraus stattfindet, wenn derselbe auch durch die Influenz möglicher Weise noch verstärkt werden kann. In Bezug auf die Trennung der beiden Atome stimme ich Meissner darin bei, dass sie sich am leichtesten daraus erklären lässt, dass ein electrischer Körper auf die beiden Atome Kräfte ausübt, welche der Richtung nach entgegengesetzt sind.

Auch bei anderen Erregungsarten des Sauerstoffs hat Meissner Beobachtungen gemacht, welche den vorher erwähnten entsprechen, und ebenfalls auf die Bildung von Antozon schliessen lassen. Es fragt sich nun, wie das Antozon, sofern es in reinem Sauerstoffe vorkommt, sich darin verhält.

Nach den Beobachtungen von Meissner ist das Antozon, selbst in trockenem und kaltem Sauerstoff, weniger beständig, als das Ozon, indem es nicht, wie dieses, auf unbestimmte Zeit fortbesteht, sondern nach und nach verschwindet, d. h. sich in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt. Hieraus muss man wohl schliessen, dass die electro-positiven Sauerstoffatome, falls sie sich überhaupt mit den Molecülen des gewöhnlichen Sauerstoffs zu complicirteren Molecülen verbinden, in dieser Verbindung noch weniger festgehalten werden als die electro-negativen. Ueber die Art der Molecularconstitution in antozonhaltigem Sauerstoffe eine bestimmte Behauptung aufzustellen, welche mehr aussagte als das, was sich aus meinen obigen Bedingungen ergiebt, die erfüllt sein müssen, damit die betreffenden Atome als activer Sauerstoff wirken können, würde mir bei den unvollkommenen Kenntnissen

von den physikalischen Eigenschaften des antozonhaltigen Sauerstoffs für jetzt zu gewagt erscheinen.

Auch darüber, ob die Antozonatome in reinem Sauerstoffe ihren electro-positiven Zustand ebenso unveränderlich beibehalten, wie in chemischen Verbindungen mit anderen Stoffen, z. B. in Wasserstoffsuperoxyd und Bariumsuperoxyd, oder ob und unter welchen Umständen sie den electro-positiven Zustand verlieren und sich dem unelectrischen nähern, kann, wie ich glaube, aus den bis jetzt bekannten Thatsachen noch nicht mit Sicherheit entschieden werden. Diese Frage wird wohl im Zusammenhange mit der vorher erwähnten, ob die Atome des Antozon sich auch, wie diejenigen des Ozon, mit den gewöhnlichen Sauerstoffmolecülen zu complicirteren Molecülen verbinden, zu behandeln sein.

Wenn sich in reinem Sauerstoffe gleichzeitig Ozon und Antozon befindet, so kann dadurch möglicher Weise eine eigenthümliche Molecularconstitution entstehen, welche von denen, die stattfinden, wenn nur Ozon oder nur Antozon vorkommt, verschieden ist. Es ist nämlich denkbar, dass, wenn ein ursprünglich zweiatomiges Molecül sich mit einem electro-negativen Atome verbunden hat, es gerade dadurch geneigt wird, sich nun auch noch mit einem electro-positiven Atome zu verbinden, und dass dadurch vieratomige Molecüle entstehen, in welchen nur zwei Atome ein Paar bilden. Die beiden anderen Atome können sich in solchen Lagen befinden, dass sie unter sich nicht in directe Berührung kommen, und daher keine Gelegenheit haben, sich zu einem Paare zu vereinigen. In diesem Falle würden die letzteren Atome den oben für activen Sauerstoff gestellten Bedingungen genügen, dass jedes wieder als einzelnes Atom von dem Molecüle getrennt werden kann, und zwar mit einer Kraft, die geringer ist als die, welche nöthig ist, um die Atome eines Paares von einander zu trennen. Durch eine solche Anordnung der Atome liesse sich vielleicht die von Meissner gemachte Beobachtung erklären, dass Antozon in trockenem Sauerstoff beständiger ist, wenn sich gleichzeitig auch Ozon im Sauerstoff befindet, als wenn das Ozon nicht zugegen ist; welches Verhalten auf den ersten Blick dem Satze, dass Ozon und Antozon sich unter einander zu gewöhnlichem Sauerstoff zu verbinden suchen, zu widersprechen scheint.

Abhandlung III.

Zur Geschichte des Ozon.

(Pogg. Ann. Bd. 136, S. 102 bis 105, 1869.)

Im neuesten Hefte des Repertoriums für Experimentalphysik von Ph. Carl (Bd. IV, S. 251) befindet sich ein Aufsatz mit dem Titel „Geschichte des Ozons“, welcher aus der Zeitschrift der österreichischen Gesellschaft für Meteorologie entnommen ist, und welcher ursprünglich aus dem englischen Journale: *The Intellectual Observer* stammt. Ein Punct dieses Aufsatzes nöthigt mich zu einer kurzen Bemerkung.

Es wird dort die Erklärung des Ozon in folgender Weise besprochen. Nachdem von den Versuchen von Andrews und Tait die Rede gewesen ist, nach welchen Sauerstoff, der Ozon enthält, dasselbe Volumen einnimmt, als ob das Ozon nicht vorhanden wäre, und dabei gesagt ist, dass dieses Resultat seine Entdecker in Erstaunen und Verlegenheit gesetzt habe, heisst es weiter: „Bald indess ergoss sich neues Licht über dasselbe. Die Experimente waren zu schlagend und dabei zu sorgfältig vorgenommen worden, um lange unfruchtbar zu bleiben, und gerade die Absurdität, welche sie in sich zu schliessen scheinen, brachten den scharfsinnigen Geist Dr. Odling's auf eine einfache Lösung des Problems.“

Diese Lösung des Problems, welche dann angeführt, und welche Odling's Ozon-Theorie genannt wird, besteht darin, dass gewöhnliche Sauerstoffmolecüle zwei Atome enthalten, dass dagegen beim Ozon die Molecüle aus drei Atomen bestehen, und dass die oxydirende Kraft des Ozon von der Leichtigkeit her-

rührt, womit jedes dieser Molecüle sein drittes Sauerstoffatom verliert.

In einem, schon im Jahre 1858 erschienenen Aufsatze „über die Natur des Ozon" [1]) habe ich eine Erklärung vom Ozon gegeben, welche den einige Zeit vorher von mir gezogenen Schluss, dass die Molecüle des gewöhnlichen Sauerstoffs aus je zwei Atomen bestehen müssen, zum Ausgangspuncte hatte. Diese Erklärung bestand darin, dass beim Ozon die Sauerstoffatome aus jener Verbindung zu je zweien gelöst sind, und dass die starke oxydirende Wirkung des Ozon darauf beruht, dass die aus ihrer Verbindung zu je zweien gelösten Atome sich leichter mit anderen Stoffen vereinigen können, als solche Atome, die noch erst aus jener Verbindung gelöst werden müssen, bevor sie in andere Verbindungen eintreten können. Zugleich habe ich die gerade damals zum ersten Male beobachtete desoxydirende Wirkung des Ozon daraus erklärt, dass Atome, welche aus jener Verbindung zu je zweien gelöst sind, sich wieder mit anderen Sauerstoffatomen zu zweiatomigen Molecülen zu verbinden streben.

Nur darin wich meine erste Erklärung von der jetzt adoptirten Erklärungsweise ab, dass ich damals, wo die Volumbestimmungen des Ozon noch nicht so zuverlässig und vollständig waren, wie jetzt, glaubte, die aus der Verbindung zu je zweien gelösten Atome blieben ganz frei, während man aus den neueren Volumbestimmungen von Andrews und Tait, sowie aus denen von v. Babo und von Soret schliessen muss, dass die Atome, welche aus ihrer Verbindung zu je zweien gelöst sind, sich an die Molecüle des umgebenden Sauerstoffs in loser Weise anschliessen, und mit ihnen zusammen dreiatomige Molecüle bilden. Solche lose gebundenen Atome können beinahe ebenso wirken, wie freie Atome, und man wird daher zugeben, dass die Annahme von dreiatomigen Molecülen, welche ihr drittes Atom leicht abgeben, nicht als eine ganz neue Theorie zu betrachten ist, sondern nur eine geringe Modification meiner ursprünglichen Theorie bildet.

Was nun die Entstehung dieser Modification anbetrifft, so habe ich selbst im Jahre 1863, sobald ich von den damals ausgeführten schönen Untersuchungen von Soret über das Volumen

---

[1]) Pogg. Ann. 103, 644 und Abhandlungen-Sammlung Bd. II, S. 327; vergl. oben S. 157.

des Ozon die erste Kenntniss aus einer in den Comptes rendus erschienenen Notiz erhielt, sofort diese Modification als nothwendig hingestellt [1]). Als ich dann später durch die Güte des Herrn Soret seine vollständige Abhandlung [2]) erhielt, fand ich, dass auch er schon die Möglichkeit von dreiatomigen Molecülen im Ozon weitläufig besprochen hatte, wenn er sich auch über den Grad ihrer Wahrscheinlichkeit gegenüber von anders zusammengesetzten Molecülen noch etwas reservirt geäussert hatte. Soret hatte dabei in der loyalsten Weise anerkannt, dass durch diese neue Ansicht meine Theorie nicht umgestossen, sondern nur leicht modificirt werde, indem der Schluss seiner Abhandlung wörtlich lautet: „Zum Schlusse will ich noch einige Worte über die Theorie von Clausius sagen. Indem dieser von der Annahme ausgeht, dass ein Sauerstoffmolecül aus zwei Atomen besteht, erklärt er die Bildung des Ozons durch die Trennung dieser Atome; auf diese Art würde das Ozon aus freien isolirten Atomen gebildet. Wir haben gesehen, und Clausius hat es selbst gesagt, dass dieser letztere Punct mit den von Andrews und Tait entdeckten Phänomenen nicht übereinstimmt. Doch um die Hypothese von Clausius mit den Thatsachen in Uebereinstimmung zu bringen, genügt es, hinzuzufügen, dass jene Atome im Augenblick, wo sie frei werden, sich gleich mit den unzersetzten Sauerstoffmolecülen verbinden. Die Beweisführung von Clausius scheint dadurch nicht erschüttert zu werden, und seine Theorie stimmt dann mit derjenigen, welche wir auseinandergesetzt haben."

Es ist mir unbekannt, wo und zu welcher Zeit die Abhandlung erschienen ist, in welcher auch Odling die Ansicht von den dreiatomigen Molecülen ausgesprochen hat. Nur wenn dieselbe vor den zuletzt erwähnten, im Jahre 1863 publicirten Abhandlungen von Soret und mir erschienen ist, kann darauf ein Prioritätsanspruch gegründet werden, und auch in diesem Falle kann sich dem Obigen nach die Priorität nur auf die Modification meiner Theorie und nicht auf die ganze Theorie beziehen.

---

[1]) Vierteljahrsschrift der Züricher naturf. Gesellschaft für 1863. Pogg. Ann. 121, 250; Abhandlungen-Sammlung Bd. II, S. 335; vergl. oben S. 164.

[2]) Archives des sciences phys. et nat. t. XVIII; Verhandlungen des naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg, Bd. III; Pogg. Ann. 121, 268.

Abhandlung IV.

Ueber das Verhalten der Kohlensäure in Bezug auf Druck, Volumen und Temperatur.

(Vorgetragen auf der 52. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte am 19. Sept. 1879. Wiedemann's Ann. 9, 1880, S. 337 bis 357.)

Die Gase folgen bekanntlich in Bezug auf Druck, Volumen und Temperatur mit einer gewissen Annäherung dem Mariotte'schen und dem Gay-Lussac'schen Gesetze, welche sich gemeinsam durch folgende Gleichung ausdrücken lassen, worin p den Druck, v das Volumen und T die absolute Temperatur darstellt, und R eine von der Natur des Gases abhängige Constante ist:

$$(1) \qquad pv = RT.$$

Die Annäherung an diese Gesetze ist um so grösser, je weiter das betreffende Gas von seinem Condensationspuncte entfernt ist. Bei den Gasen, welche unter gewöhnlichen Umständen so weit von ihrem Condensationspuncte entfernt sind, dass man bis vor Kurzem ihre Condensation nicht hatte bewirken können, und welche man daher *permanente* Gase nannte, ist die Annäherung so gross, dass man lange Zeit geglaubt hat, sie folgten diesen Gesetzen wirklich genau, bis zuerst Regnault durch seine bekannten ausgezeichneten Untersuchungen [1]) kleine Abweichungen nachwies. Etwas später zeigte Natterer [2]), dass man bei Anwendung sehr grosser Druckkräfte sehr bedeutende Abweichungen

---

[1]) Regnault, Mém. de l'Acad. des sciences 21, 1847.

[2]) Natterer, Wien. Ber. 5, S. 351, 1850; 6, S. 557, 1851 und 12, S. 199, 1854.

vom Mariotte'schen Gesetze erhält, und zwar waren die von ihm beobachteten Abweichungen anderer Art, als die von Regnault gefundenen. Während nämlich Regnault bei allen von ihm untersuchten Gasen, mit Ausnahme des Wasserstoffs, gefunden hatte, dass der Druck langsamer zunimmt als die Dichtigkeit, stellte sich bei den Versuchen von Natterer heraus, dass bei sehr grossem Drucke die Sache sich umkehrt, und der Druck schneller zunimmt, als die Dichtigkeit. Bei atmosphärischer Luft, Stickstoff und Kohlenoxydgas erreichte der Druck schon eine Grösse von etwa 3000 Atmosphären, als die Dichtigkeit erst die 700- bis 800 fache der unter dem Drucke von einer Atmosphäre stattfindenden Dichtigkeit geworden war.

Ueber die Gründe, auf welchen diese Abweichungen der Gase vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze beruhen, sprach ich mich in meiner 1857 veröffentlichten Abhandlung „Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen", folgendermaassen aus [1]):

„Damit das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz und die mit ihm in Verbindung stehenden Gesetze streng gültig seien, muss das Gas in Bezug auf seinen Molecularzustand folgenden Bedingungen genügen:

1) Der Raum, welchen die Molecüle des Gases wirklich ausfüllen, muss gegen den ganzen Raum, welchen das Gas einnimmt, verschwindend klein sein.

2) Die Zeit eines Stosses, d. h. die Zeit, welche ein Molecül, indem es gegen ein anderes Molecül oder gegen eine feste Wand stösst, bedarf, um seine Bewegung in der Weise zu ändern, wie es durch den Stoss geschieht, muss gegen die Zeit, welche zwischen zwei Stössen vergeht, verschwindend klein sein.

3) Der Einfluss der Molecularkräfte muss verschwindend klein sein. Hierin liegt zweierlei. Zunächst wird gefordert, dass die Kraft, mit welcher die sämmtlichen Molecüle sich in ihren mittleren Entfernungen noch gegenseitig anziehen, gegen die aus der Bewegung entstehende Expansivkraft verschwindet. Nun befinden sich aber die Molecüle nicht immer in ihren mittleren Entfernungen von einander, sondern bei der Bewegung kommt oft ein Molecül in unmittelbare Nähe eines andern oder einer

---

1) Pogg. Ann. 100, S. 358, 1857, und Abhandlungensammlung 2, S. 235; vergl. oben Abschnitt I, S. 9.

ebenfalls aus wirksamen Molecülen bestehenden festen Wand, und in solchen Momenten treten natürlich die Molecularkräfte in Thätigkeit. Die zweite Forderung besteht daher darin, dass die Theile des von einem Molecüle beschriebenen Weges, auf welchen diese Kräfte von Einfluss sind, indem sie die Bewegung des Molecüls in Richtung und Geschwindigkeit merklich ändern, gegen die Theile des Weges, auf welchen die Kräfte als unwirksam betrachtet werden können, verschwinden.

Wenn diese Bedingungen nicht erfüllt sind, so treten nach verschiedenen Richtungen hin Abweichungen von den einfachen Gesetzen der Gase ein, welche um so bedeutender werden, je weniger der Molecularzustand des Gases diesen Bedingungen entspricht."

Die in dieser Stelle erwähnten, nach verschiedenen Richtungen hin eintretenden Abweichungen müssen sich, sofern man bei gegebener Temperatur und gegebenem Volumen den Druck betrachtet, darin äussern, dass dieser entweder grösser oder kleiner ist, als er, wenn man vom sehr verdünnten Zustande des Gases ausgeht, nach dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze sein sollte. Der oben unter 1) angeführte, von den Molecülen wirklich ausgefüllte Raum bedingt eine Vermehrung des Druckes, indem durch ihn bei einem gegebenen Volumen des Gases der für die Bewegung der Molecüle freie Raum verkleinert und demgemäss die Anzahl der Stösse vergrössert wird. Die unter 3) angeführten Molecularkräfte bewirken beim Vorherrschen der Anziehung eine Verminderung des Druckes. Der unter 2) angeführte Umstand, nämlich die während eines Stosses vergehende Zeit, hat eine complicirtere Wirkung, indem beim Gegeneinanderfliegen zweier Molecüle zunächst eine Beschleunigung und darauf erst die Verzögerung und Umkehrung der Bewegung eintritt. Man kann daher bei der auf die Gesammtwirkung gerichteten Betrachtung die Wirkung dieses Umstandes theils der des ersten, theils der des letzten Umstandes anschliessen.

Von den beiden entgegengesetzten Wirkungen der Druckvermehrung und Druckverminderung kann je nach Umständen die eine oder die andere überwiegen. Die oben angeführten Versuche von Regnault und Natterer ergeben beim Wasserstoff durchweg ein Ueberwiegen der Druckvermehrung, während sie bei den anderen Gasen erkennen lassen, dass bei geringeren

Dichtigkeiten die Druckverminderung und bei grösseren Dichtigkeiten die Druckvermehrung überwiegt.

Noch complicirter wird das Verhalten eines Stoffes, wenn er bei der Verdichtung nicht immer gasförmig bleibt, sondern seinen Aggregatzustand ändert, indem er flüssig wird.

Ueber den Zusammenhang dieses Vorganges mit den vorher besprochenen Vorgängen sind in neuerer Zeit sehr schöne Versuche von Andrews angestellt, indem er Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen starken Verdichtungen unterwarf und die dabei stattfindende Druckzunahme beobachtete[1]). Er fand dabei, dass ein wesentlicher Unterschied im Verhalten der Kohlensäure stattfindet, je nachdem die Temperatur über oder unter 31° liegt. Ueber 31° zeigen sich nur die oben erwähnten Abweichungen vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze, unter 31° aber tritt bei einem gewissen Drucke die Condensation ein.

Andrews hat die von ihm beobachteten Beziehungen zwischen Druck und Volumen durch Curven dargestellt, welche Druck und Volumen als Abscissen und Ordinaten haben. Die auf Temperaturen über 31° bezüglichen Curven zeigen einen stetigen Verlauf; die auf Temperaturen unter 31° bezüglichen dagegen sind gebrochen, indem bei abnehmendem Volumen anfänglich der Druck wächst, von einem gewissen Volumen an aber, bei welchem die Condensation beginnt, die folgende Volumenabnahme ohne Druckzunahme stattfindet, und erst bei einem viel kleineren Volumen, bei dem die ganze Masse flüssig ist, der Druck wieder mit abnehmendem Volumen zu wachsen beginnt, welches Wachsen dann sehr schnell geschieht. Der Theil der Curve, welcher dem Condensationsvorgange entspricht, ist eine gerade Linie, mit welcher die stetig gekrümmten Theile an beiden Enden zusammentreffen. Eine kleine, an dem einen Ende der Geraden von Andrews gezeichnete Krümmung scheint auf etwas Luftbeimischung zu beruhen und kann daher hier unberücksichtigt bleiben.

Zwei Jahre später[2]) hat James Thomson, dessen sinnreiche Betrachtungen schon so viel zur Erweiterung der mechanischen und physikalischen Wissenschaft beigetragen haben, die

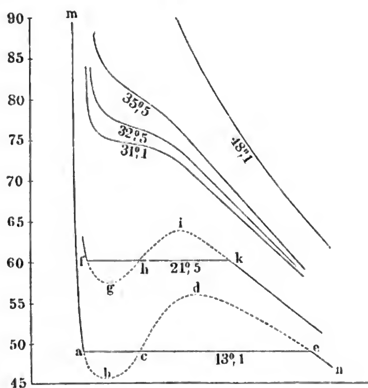
[1]) Andrews, Phil. Trans. for 1869, p. 575.

[2]) Proc. of Roy. Soc. of London, Nov. 1871.

Curven von Andrews dadurch ergänzt, dass er an den Stellen, wo sich dort eine gerade Linie befindet, eine gekrümmte Linie hinzugefügt hat, die sich an die beiden gekrümmten Theile der von Andrews gegebenen Curve in stetiger Weise anschliesst und einen allmählichen Uebergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand darstellt, bei welchem stets die ganze Menge des Stoffes sich in gleichem Zustande befindet, eine Art des Ueberganges, welche theoretisch denkbar ist, aber in der Wirklichkeit deshalb nicht vorkommen kann, weil sie Zwischenzustände enthält, in denen kein stabiles, sondern nur ein labiles Gleichgewicht besteht.

In nachfolgender Abbildung ist die von Andrews gegebene Figur mit den von J. Thomson hinzugefügten, punctirt gezeich-

Fig. 3.



neten Ergänzungscurven wiedergegeben. Nur ist das äussere Arrangement der Figur in einer zuerst von Maxwell in Anwendung gebrachten Weise geändert. Andrews hat nämlich in seiner Figur den Druck durch die Abscissen und das Volumen durch die Ordinaten dargestellt. Nun ist es aber in der mechanischen Wärmetheorie Brauch, das Volumen durch die Abscissen und den Druck durch die Ordinaten darzustellen, und diesem Brauche gemäss ist die Figur umgezeichnet.

In den zu den Temperaturen 13,1° und 21,5° gehörenden Curven sind *ae* und *fk* die oben erwähnten, dem Condensations-

vorgange entsprechenden geraden Linien, welche J. Thomson durch die punctirt gezeichneten gekrümmten Linien *abcde* und *fghik* ersetzt hat.

J. Thomson hat seinen Schluss über die Gestalt dieser Linien nur aus der Gestalt der zu den höheren Temperaturen gehörenden Curven von Andrews gezogen, indem er verfolgte, wie diese letzteren sich bei der Annäherung an die Temperatur von 31° allmälig ändern, und dann dieselbe Art der Aenderung auch unter 31° fortsetzte. Auf eine Untersuchung der Gründe für diese eigenthümliche Gestaltung der Druckcurven und auf die Bildung eines ihnen entsprechenden mathematischen Ausdruckes ist er nicht eingegangen.

Was diesen letzteren Punct, nämlich die mathematische Behandlung des Gegenstandes anbetrifft, so sind theils vor, theils nach der von Andrews ausgeführten experimentellen Untersuchung von verschiedenen Autoren Versuche gemacht, die Abweichungen der Gase vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze durch eine Gleichung auszudrücken.

Rankine[1]) hat an Stelle von (1) eine Gleichung aufgestellt, mit welcher auch eine von W. Thomson und Joule[2]) aus ihren Versuchen über die bei der Ausdehnung von Gasen stattfindenden Temperaturänderungen abgeleitete Gleichung sehr nahe übereinstimmt, und welche sich in ihrer einfachsten Form so schreiben lässt:

$$pv = RT - \frac{c}{Tv}, \tag{2}$$

worin c ebenso, wie R, eine Constante bedeutet.

Hirn[3]) hat mit der Gleichung (1) eine Umbildung vorgenommen, bei welcher die beiden oben erwähnten Umstände, welche vorzugsweise die Abweichung der Gase vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze veranlassen, nämlich das Volumen der Molecüle und ihre gegenseitige Anziehung durch Einführung besonderer Grössen zur Geltung gebracht sind. Die von ihm gebildete Gleichung, welche nicht nur auf Gase, sondern auch auf Körper von anderen Aggregatzuständen anwendbar sein soll, lautet:

---

[1]) Siehe Phil. Trans. for 1854, p. 336.

[2]) Thomson u. Joule, Phil. Trans. 1862, p. 579.

[3]) Hirn, Théorie mécanique de la chaleur, seconde édition 1865, 1, p. 195; troisième édition 2, p. 211, 1876.

(3) $$(p + r)(v - \psi) = R\,T.$$

Hierin bedeutet ψ „la somme de volumes des atomes" und r „la somme des actions internes", welche letztere Grösse er auch „la pression interne" nennt. Bei der weiteren Behandlung dieser Gleichung, durch welche Hirn die Grössen ψ und r zu bestimmen sucht, macht er Schlüsse, welche mir nicht gerechtfertigt zu sein scheinen, und deren Resultat daher auch meiner Ansicht nach der Wirklichkeit nicht entspricht.

Recknagel hat in einer 1871 erschienenen und 1872 noch vervollständigten Abhandlung [1]) an Stelle von (1) eine Gleichung gebildet, welche äusserlich mit der von Rankine aufgestellten Gleichung übereinstimmt. Sie hat die Form:

(4) $$p\,v = R\,T\left(1 - \frac{B_t}{v}\right),$$

worin R eine Constante und B_t eine Temperaturfunction bedeutet. Diese letztere hat Recknagel anders bestimmt als Rankine, indem sie nach ihm der absoluten Temperatur direct und dem dieser Temperatur entsprechenden Drucke des gesättigten Dampfes des gegebenen Stoffes umgekehrt proportional sein soll.

J. D. van der Waals hat in einer nach der Veröffentlichung der oben citirten Versuche von Andrews erschienenen, sehr interessanten Schrift [2]) an Stelle von (1) eine Gleichung gebildet, in welcher, wie bei Hirn, die beiden Umstände, der von den Molecülen erfüllte Raum und die gegenseitige Anziehung der Molecüle, berücksichtigt sind, und welche folgende Form hat:

(5) $$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,T,$$

oder nach p aufgelöst:

(5 a) $$p = R\,\frac{T}{v - b} - \frac{a}{v^2},$$

worin R, a und b Constante sein sollen. Die Werthe dieser Constanten hat van der Waals für Kohlensäure folgendermaassen bestimmt [3]), wobei als Einheit des Druckes eine Atmosphäre und als Einheit des Volumens dasjenige Volumen angenommen ist,

---

[1]) Recknagel, Pogg. Ann., Ergbd. 5, S. 563 und 145, S. 469, 1872.

[2]) Van der Waals, Over de continuiteit van den gas- en vloeistoftoestand, Leiden 1873, p. 56; (Deutsch von F. Roth, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, Leipzig 1881.)

[3]) Van der Waals, p. 76 seiner Schrift.

welches die Kohlensäure unter dem Drucke von einer Atmosphäre beim Gefrierpuncte einnimmt. Die in dem Werthe der ersten Constanten als Nenner stehende Grösse T_0 stellt die dem Gefrierpuncte entsprechende absolute Temperatur, also angenähert die Zahl 273 dar.

$$(6) \qquad \begin{cases} R = \dfrac{1{,}00646}{T_0}, \\ a = 0{,}00874, \\ b = 0{,}0023. \end{cases}$$

Diese Gleichung, welche ihrer Form nach ausserordentlich einfach ist, giebt Druckcurven, welche den von Andrews construirten und von J. Thomson vervollständigten Curven ihrer Gestalt nach gut entsprechen, und den charakteristischen Unterschied zwischen den Gestalten, welche zu Temperaturen über und unter 31° gehören, ebenfalls zeigen.

Was aber die genauere numerische Uebereinstimmung der aus dieser Gleichung berechneten Werthe von p mit den von Andrews beobachteten Werthen anbetrifft, so hat schon van der Waals selbst die Bemerkung gemacht, dass bei solchen Volumen, die kleiner als 0,0046 sind, der Werth von b nicht mehr als constant betrachtet werden dürfe, sondern mit abnehmendem Volumen verkleinert werden müsse. Welches aber die Function des Volumens sei, durch die man b darzustellen habe, sei ihm noch nicht geglückt, zu finden [1]).

Dazu kommen noch andere Abweichungen, die sich erst später herausstellen konnten. Nach der Veröffentlichung der Schrift von van der Waals hat nämlich das zur Vergleichung mit den berechneten Werthen geeignete Beobachtungsmaterial eine grosse und wichtige Bereicherung erfahren, indem Andrews seine Untersuchungen fortgesetzt und im Jahre 1876 drei neue Beobachtungsreihen für die Temperaturen 6,5°, 64° und 100° veröffentlicht hat [2]), welche die früher veröffentlichten an Ausdehnung weit übertreffen und auch wohl eine erhöhte Genauigkeit besitzen. Bei der Vergleichung mit diesen Versuchen zeigt sich, dass die von van der Waals aufgestellte Gleichung mit der Erfahrung nicht übereinstimmt, und auch nicht durch eine Veränderung der den Constanten beigelegten Werthe zur Uebereín-

1) Van der Waals, p. 78 und 52 seiner Schrift.

2) Andrews, Phil. Trans. for 1876, p. 421.

stimmung gebracht werden kann, sondern dass sie dazu einer wesentlicheren Modification bedarf.

Der Hauptgrund dieser Abweichungen scheint mir folgender zu sein. Van der Waals hat es als selbstverständlich angenommen, dass die gegenseitige Anziehung der Molecüle von der Temperatur unabhängig sei und also nur eine Function des Volumens sein könne. Danach müsste, wenn eine Quantität des Gases bei constantem Volumen erwärmt würde, die Molecularanziehung unverändert bleiben. Dieses würde allerdings richtig sein, wenn die Bewegung der Gasmolecüle bei niedrigerer und höherer Temperatur sich nur durch die verschiedene Grösse der mittleren lebendigen Kraft der Bewegung unterschiede, im Uebrigen aber in ganz gleicher Weise stattfände, indem die Wege aller Molecüle und die Verhältnisse der Geschwindigkeiten in den verschiedenen Stadien eines Weges dieselben blieben. Auch glaube ich, dass man eine solche Annahme über die Gleichartigkeit der Bewegung in dem Falle machen darf, wo man nur den idealen Zustand eines Gases betrachtet, welchen wir den *vollkommenen* Gaszustand nennen. Wenn es sich aber darum handelt, die Abweichungen eines Gases vom vollkommenen Gaszustande zu untersuchen, so scheint mir dabei diese Annahme nicht mehr zulässig zu sein.

Ich will über die Art, wie die Bewegung beim Verlassen des vollkommenen Gaszustandes sich ändert, hier keine bestimmte Theorie aufstellen, aber ich will mir wenigstens erlauben, eine Art der Aenderung als eine mögliche anzuführen. Für den vollkommenen Gaszustand ist anzunehmen, dass jede zwei Molecüle, welche zusammenfliegen, sich nach dem Zusammenstosse wieder trennen. Wenn das Gas dagegen zur Flüssigkeit condensirt ist, so findet ein ganz anderes Verhalten statt, nämlich dass die Molecüle im Allgemeinen durch ihre gegenseitige Anziehung zusammengehalten werden und nur ausnahmsweise, bei besonders günstigem Zusammentreffen der Bewegungsphasen, einzelne Molecüle sich von der übrigen Masse trennen. Zwischen diesen beiden extremen Zuständen kann man sich nun wohl einen Zwischenzustand von der Art denken, dass zwar der Regel nach die Molecüle sich nach dem Zusammenstosse wieder trennen, dass es aber doch zuweilen vorkommt, dass zwei Molecüle nach dem Zusammentreffen sich nicht wieder trennen, sondern nur gegen einander oscilliren, während sie die fortschreitende Bewegung ge-

meinsam ausführen, bis etwa durch die bei weiteren Zusammenstössen eintretende Veränderung der Bewegung die Trennung wieder veranlasst wird. Die Anzahl solcher zusammenhaftenden Molecülpaare würde dann um so grösser werden, je niedriger die Temperatur und je geringer daher die mittlere lebendige Kraft der Bewegung würde, und es könnten bei weiterem Sinken der Temperatur auch Fälle hinzukommen, wo nicht bloss zwei, sondern mehrere Molecüle zusammenhafteten und als Molecülgruppen die fortschreitende Bewegung gemeinsam machten.

Wenn ein solches Verhalten einträte, so würde dadurch die mittlere Stärke der gegenseitigen Anziehung der Molecüle wachsen, indem die vereinigt bleibenden Molecüle sich natürlich wegen der grösseren Nähe auch stärker anzögen, und *demgemäss dürfte man die Grösse, welche in der Formel die gegenseitige Anziehung der Molecüle repräsentirt, nicht als von der Temperatur unabhängig betrachten, sondern müsste annehmen, dass sie mit sinkender Temperatur grösser würde.*

Ferner hat van der Waals aus theoretischen Betrachtungen den auch schon von Anderen in ihren Formeln ausgedrückten Schluss gezogen, dass die durch die gegenseitige Anziehung der Molecüle bedingte Abnahme des Druckes dem Quadrate des Volumens umgekehrt proportional sei. Diesen Schluss kann man für grössere Volumina als angenähert richtig zugestehen, braucht ihm aber keine allgemeine und strenge Gültigkeit zuzuschreiben, sondern kann annehmen, dass auch von ihm eine Abweichung stattfinde, die um so grösser werde, je mehr sich das Volumen verkleinere.

Ich habe nun versucht, eine Formel für p zu bilden, welche aus den früheren Formeln dasjenige beibehält, was mir in ihnen richtig zu sein scheint, zugleich aber den oben erwähnten modificirenden Umständen Rechnung trägt, und bei möglichster Einfachheit mit den älteren und neueren Beobachtungen von Andrews, sowie auch mit den sonst vorhandenen Beobachtungen genügend übereinstimmt. Es ist dieses wegen eines besonderen Umstandes mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Die für p zu bildende Formel hat nämlich, wie man schon aus den Gleichungen (2). (3), (4) und (5), wenn man sie nach p auflöst, ersehen kann, die Eigenthümlichkeit, dass sie die Differenz aus zwei Grössen ist, welche beide viel grössere Werthe haben können, als p. Dadurch wird es bewirkt, dass Ungenauigkeiten, welche

im Verhältnisse zu den beiden einzelnen Grössen nur klein sind, doch in p im Verhältniss zu seinem Werthe bedeutende Abweichungen von der Erfahrung hervorbringen können, und dass daher die Bestimmung der einzelnen Grössen um so genauer stattfinden muss.

Die Formel, welche ich gebildet habe, hat folgende Gestalt

$$(7) \qquad p = R\frac{T}{v-\alpha} - \frac{c}{T(v+\beta)^2},$$

worin R, c, α und β Constante sind.

Diesen Constanten hat man für Kohlensäure, wenn man als Druckeinheit eine Atmosphäre und als Volumeneinheit, wie vorher, dasjenige Volumen wählt, welches die Kohlensäure unter dem Drucke von einer Atmosphäre und bei der Temperatur des Gefrierpunctes einnimmt, folgende Werthe zu geben:

$$(8) \qquad \begin{cases} R = \dfrac{1{,}00682}{T_0} = 0{,}003\,688 \\ c = 2{,}0935 \\ \alpha = 0{,}000\,843 \\ \beta = 0{,}000\,977. \end{cases}$$

Wählt man dagegen als Druckeinheit den Druck eines Kilogramm auf ein Quadratmeter und als Volumeneinheit ein Cubikmeter, indem man dabei voraussetzt, dass die betrachtete Menge Kohlensäure ein Kilogramm sei, so hat man den Constanten folgende Werthe beizulegen:

$$(9) \qquad \begin{cases} R = 19{,}273 \\ c = 5533 \\ \alpha = 0{,}000\,426 \\ \beta = 0{,}000\,494. \end{cases}$$

Zur Prüfung der Uebereinstimmung dieser Formel mit der Erfahrung habe ich die drei neueren Beobachtungsreihen von Andrews, welche sich auf die Temperaturen 6,5°, 64° und 100° beziehen, und drei der älteren Beobachtungsreihen, welche sich auf die Temperaturen 13,1°, 31,1° und 48,1° beziehen, zur Vergleichung gewählt. Bei jeder dieser Reihen habe ich aus den darin vorkommenden Volumen eine Anzahl, welche sich über das ganze Beobachtungsintervall möglichst gleichmässig vertheilen, zur Betrachtung ausgewählt. Dabei ist aber noch zu bemerken, dass

Andrews die Volumen nicht so ausgedrückt hat, dass allen Zahlen eine und dieselbe Einheit zu Grunde liegt, sondern dass er bei jeder Temperatur dasjenige Volumen, welches die Kohlensäure *bei dieser Temperatur* unter dem Drucke von einer Atmosphäre einnimmt, als Einheit genommen hat. Das auf diese Weise ausgedrückte Volumen hat er mit ε bezeichnet. Um hieraus das von uns mit v bezeichnete Volumen, bei dem das *beim Gefrierpuncte* unter dem Drucke von einer Atmosphäre von der Kohlensäure eingenommene Volumen als Einheit zu Grunde liegt, zu berechnen, müssen wir den Ausdehnungscoëfficienten der Kohlensäure unter atmosphärischem Drucke kennen. Für diesen ist der von Regnault gefundene Werth 0,00371, welchen auch Andrews in seinen Rechnungen benutzt hat, in Anwendung gebracht.

Die so erhaltenen Werthe von v sind zugleich mit den betreffenden Temperaturen in die Formel eingesetzt, und aus dieser dann die dazu gehörigen Werthe von p berechnet. Diese Werthe sind in den folgenden Tabellen mit p (ber.) bezeichnet, und unter ihnen stehen die entsprechenden beobachteten Werthe, welche mit p (beob.) bezeichnet sind. Auch sind noch die mit Δ bezeichneten Differenzen zwischen den beobachteten und den berechneten Werthen von p hinzugefügt. Bei jeder Reihe ist angegeben, ob sie zu den älteren oder neueren Beobachtungsreihen von Andrews gehört.

I. Temp. 6,5° (neuere Reihe).

ε	$\frac{1}{16,13}$	$\frac{1}{29,62}$	$\frac{1}{45,80}$
v	0,06349	0,03458	0,02236
p (ber.)	14,65	24,63	34,15
p (beob.)	14,68	24,81	34,49
Δ	— 0,03	— 0,18	— 0,34

II. Temp. 13,1° (ältere Reihe).

ε	$\frac{1}{76,16}$	$\frac{1}{80,43}$	$\frac{1}{480,4}$	$\frac{1}{510,7}$
v	0,013 768	0,013 037	0,002 182 8	0,002 053 2
p (ber.)	47,98	49,27	54,66	74,96
p (beob.)	47,50	48,76	54,56	90,43
Δ	+ 0,48	+ 0,51	+ 0,10	— 15,47

III. Temp. 31,1° (ältere Reihe).

ε	$\frac{1}{80,55}$	$\frac{1}{124,4}$	$\frac{1}{174,4}$	$\frac{1}{311,1}$	$\frac{1}{405,5}$
v	0,013 847	0,008 966	0,006 395	0,003 585	0,002 751
p (ber.)	54,92	68,44	75,33	78,22	92,47
p (beob.)	54,79	67,60	73,83	75,40	85,19
Δ	+ 0,13	+ 0,84	+ 1,50	+ 2,82	+ 7,28

IV. Temp. 48,1° (ältere Reihe).

ε	$\frac{1}{86,15}$	$\frac{1}{146,8}$	$\frac{1}{298,4}$
v	0,013 631	0,008 028	0,003 949
p (ber.)	62,05	84,42	112,6
p (beob.)	62,60	84,35	109,4
Δ	— 0,55	+ 0,07	+ 3,2

V. Temp. 64° (neuere Reihe).

ε	$\frac{1}{24,18}$	$\frac{1}{46,34}$	$\frac{1}{83,44}$	$\frac{1}{185,5}$	$\frac{1}{446,4}$
v	0,05118	0,02670	0,01483	0,006 671	0,002 772
p (ber.)	22,41	39,95	63,99	107,06	202,30
p (beob.)	22,56	40,54	64,96	106,88	222,92
Δ	— 0,15	— 0,59	— 0,97	+ 0,18	— 20,62

VI. Temp. 100° (neuere Reihe).

ε	$\frac{1}{26,09}$	$\frac{1}{50,63}$	$\frac{1}{96,65}$	$\frac{1}{218,0}$	$\frac{1}{379,3}$
v	0,05255	0,02708	0,014 185	0,006 289	0,003 615
p (ber.)	24,65	45,30	78,69	146,29	230,09
p (beob.)	24,85	45,99	80,25	145,44	223,57
Δ	— 0,20	— 0,69	— 1,56	+ 0,85	+ 6,52

Aus diesen Tabellen ist ersichtlich, dass zwischen den aus der Formel berechneten und den beobachteten Werthen von p im Allgemeinen eine genügende und zum Theil eine auffallend gute Uebereinstimmung stattfindet. Indessen kommen bei den grössten in den Versuchen erreichten Dichtigkeiten der Kohlensäure, welche das Vier- bis Fünfhundertfache der unter dem Drucke von einer Atmosphäre stattfindenden Dichtigkeiten betragen, doch erhebliche Differenzen vor. Diese veranlassten mich anfangs, mit der Formel noch eine Aenderung vorzunehmen, indem ich im zweiten Gliede noch eine Temperaturfunction als Factor einführte, welche dazu dienen sollte, die Differenzen auszugleichen. Dadurch verlor aber die Formel ihre bisherige Einfachheit, und es entstand die Frage, ob jene Differenzen wirklich von so grosser Bedeutung sind, um eine solche Aenderung der Formel zu rechtfertigen. Diese Frage glaubte ich bei näherer Betrachtung der Sache verneinen zu müssen.

Die Differenzen wechseln nämlich in ganz auffälliger Weise ihr Vorzeichen. Bei 13,1° ist die grösste Differenz negativ, bei 31,1° positiv, bei 64° negativ und bei 100° wieder positiv. Ein so häufiger Zeichenwechsel spricht nicht dafür, dass der Grund der Differenzen in der Formel liegt, sondern mehr dafür, dass er in Beobachtungsfehlern zu suchen ist. Auch sind im vorliegenden Falle, selbst bei sorgfältigster Beobachtung, solche Fehler sehr wohl denkbar. Das Volumen der stark verdichteten Kohlensäure wurde in Capillarröhren gemessen. Wenn es nun schon so klein geworden war, dass es nur noch ein Vier- bis Fünfhundertstel seiner ursprünglichen Grösse betrug, so konnten bei der Ablesung leicht Fehler vorkommen, welche zwar, absolut genommen, sehr klein, aber verhältnissmässig doch gross genug

waren, um in der Formel für p, welche bei kleinen Werthen von v ihren Werth sehr schnell mit v ändert, Differenzen von den in der Tabelle vorkommenden Grössen zu verursachen.

Auch das zur Bestimmung des Druckes dienende Luftmanometer bestand aus einer Capillarröhre, in welcher die Luft bei den grössten vorkommenden Drucken so kleine Volumina einnahm, dass ein geringer Beobachtungsfehler einen sehr grossen Einfluss auf den aus der Beobachtung abgeleiteten Druck ausüben musste.

Ferner ist zu bemerken, dass Andrews bei der Ableitung des Druckes aus den Angaben des Luftmanometers von der Voraussetzung ausgegangen ist, dass die Luft bis zu den grössten in den Versuchen angewandten Drucken, welche bis über zweihundert Atmosphären reichten, dem Mariotte'schen Gesetze folge. Dieses ist aber bekanntlich nicht der Fall, sondern es finden bei solchen Drucken schon beträchtliche Abweichungen statt. Ich versuchte anfangs, unter Zuhülfenahme der Beobachtungen von Cailletet und Amagat über die Zusammendrückung des Stickstoffs, die aus den Manometerangaben abgeleiteten Druckgrössen zu corrigiren, fand aber, dass die Beobachtungsresultate dieser beiden Forscher doch nicht in genügender Weise unter einander übereinstimmen, um sie mit hinlänglicher Sicherheit zu einer solchen Correction anwenden zu können. Ich habe daher in der Tabelle einfach die von Andrews angeführten Werthe von p wiedergegeben.

Endlich muss ich noch auf einen eigenthümlichen Unterschied aufmerksam machen, welcher sich in den zwischen den berechneten und den beobachteten Werthen von p stattfindenden Differenzen zeigt. In den älteren Beobachtungsreihen sind nämlich die Differenzen fast alle positiv und in den neueren fast alle negativ. Auch dieser Unterschied spricht dafür, dass die Differenzen ihren Grund mehr in den die Versuche beeinflussenden Umständen, als in der Formel haben.

Aus allen diesen Gründen muss man auf eine gewisse, den grössten beobachteten Werthen von p noch anhaftende Unsicherheit schliessen, und demgemäss darf man an die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werthen keine zu strengen Anforderungen stellen. Ich habe daher von der oben erwähnten, die Formel complicirter machenden Aenderung wieder Abstand genommen und bin auf ihre ursprüngliche

und einfachste Gestalt zurückgekommen, welche mir nicht nur in praktischer, sondern auch in theoretischer Beziehung den Vorzug zu verdienen scheint.

Die in der Formel vorkommenden Constanten habe ich durch ziemlich mühsame Rechnungen so bestimmt, dass die aus der Formel sich ergebenden Werthe von p sowohl mit den neueren, als auch mit den älteren Beobachtungsresultaten von Andrews möglichst gut übereinstimmen, und dass von den bei grossen Dichtigkeiten der Kohlensäure bestehen bleibenden Differenzen ungefähr ebensoviele positiv, wie negativ sind. Bei diesen Werthen der Constanten findet auch mit den Beobachtungsresultaten von Regnault, welche in Bezug auf die Verdichtung der Kohlensäure lange nicht so weit reichen, wie die von Andrews, eine genügende Uebereinstimmung statt. Ich glaube daher, dass diese Werthe der Constanten dem gegenwärtig vorhandenen Beobachtungsmaterial, welches gerade bei der Kohlensäure vollständiger ist, als bei irgend einem anderen Gase, mit hinlänglicher Genauigkeit entsprechen.

Was die anderen Gase anbetrifft, so kann man meiner Ansicht nach die allgemeine Gleichung (7) auch auf diese anwenden, muss aber natürlich die Constanten für jedes Gas besonders bestimmen.

Im Anschluss an das Vorige muss noch eine Frage erörtert werden, welche sich bei der Betrachtung der von Andrews gezeichneten und von James Thomson vervollständigten Druckcurven aufdrängt.

Wenn ein Gas, z. B. Kohlensäure, bei einer unter der kritischen Temperatur liegenden Temperatur zusammengedrückt wird. so beginnt bei einem gewissen Volumen die Condensation, und es tritt damit ein Zustand ein, in welchem ein Theil des Stoffes flüssig und der andere gasförmig ist. So lange dieser Zustand bei der weiteren Volumenverminderung fortdauert, bleibt der Druck constant und das entsprechende Stück der isothermischen Druckcurve ist somit eine horizontale gerade Linie. Neben dieser geraden Linie kann man sich, wie oben besprochen wurde, nach James Thomson noch eine andere isothermische Druckcurve denken, welche denjenigen Druck darstellt, der bei derselben Volumenänderung stattfinden würde, wenn diese in der Weise

vor sich ginge, dass stets die ganze Menge des Stoffes sich in gleichem Zustande befände. Wenn diese letztere Art der Volumenänderung auch in der Wirklichkeit nicht stattfindet, weil die in ihr vorkommenden Gleichgewichtszustände zum Theil labil sind, so muss man sie doch als theoretisch möglich betrachten, und in der That stellt die letztere Druckcurve den durch unsere Formel bestimmten Druck dar.

Es fragt sich nun aber, in welcher Lage diese theoretische Druckcurve und die dem wirklichen Vorgange entsprechende horizontale gerade Linie sich zu einander befinden.

James Thomson hat sich darüber nicht ausgesprochen, sondern hat nur in der auf S. 188 wiedergegebenen Andrews'schen Figur zu den auf die Temperaturen 13,1° und 21,5° bezüglichen Druckcurven die dort punctirt gezeichneten Curvenstücke hinzugefügt. Diese sollen wahrscheinlich nur dazu dienen, eine ungefähre Vorstellung von der möglichen Gestalt und Lage der Curvenstücke zu geben. Als wirklich richtig können sie in dieser Form nicht gelten.

Maxwell geht in den ersten Auflagen seines Buches „Theory of Heat" p. 125 näher auf die Sache ein. Denkt man sich eine der stetig verlaufenden theoretischen Druckcurven, z. B. die zu der Temperatur 13,1° gehörige, gegeben und zeichnet die horizontale Gerade in verschiedenen Höhen hinein, so erhält man jedesmal zwei Puncte a und e als Endpuncte der Geraden. Die Differenz zwischen den beiden Werthen, welche die Energie des Stoffes in den diesen beiden Puncten entsprechenden Zuständen hat, ist für die verschiedenen Lagen der Geraden verschieden gross, und nun sagt Maxwell, diejenige Lage der Geraden, bei der diese Differenz ein Maximum sei, sei die richtige. In der vierten Auflage seines Buches aber ist diese Stelle geändert und die Lage der horizontalen Geraden unbestimmt gelassen. Man muss daher wohl annehmen, dass Maxwell seine frühere Ansicht über diesen Punct später wieder aufgegeben hat.

Van der Waals sagt auf p. 121 seiner oben citirten Schrift: „Es hat mir nicht glücken wollen, in einer der Eigenschaften des gesättigten Dampfes ein Merkmal zu finden, durch welches festgestellt werden könnte, wo die (gerade) Linie durch die Isotherme gezogen werden muss."

Hiernach darf wohl die Frage, welche Lage die den Druck des gesättigten Dampfes angebende horizontale Gerade in der

isothermischen Druckcurve hat, als eine noch offene angesehen werden, und ich will mir erlauben, diejenige Beantwortung dieser Frage, welche sich mir bei der Betrachtung des Gegenstandes dargeboten hat, hier mitzutheilen.

Wenn man die für die Temperatur von 13,1° von Andrews gezeichnete und von J. Thomson vervollständigte Druckcurve betrachtet, so sieht man, dass sie von m bis a und weiterhin von e bis n einfach, dagegen zwischen a und e doppelt ist. Zwischen den beiden Zuständen des Stoffes, welche den Puncten a und e entsprechen, und welche wir kurz die Zustände a und e nennen wollen, giebt es also zwei Wege, auf welchen der Stoff aus dem einen in den andern übergehen kann. Der Uebergang kann auf jedem dieser Wege unter ganz gleichen Umständen sowohl in der Richtung von a nach e, als auch in der Richtung von e nach a stattfinden, und die betreffenden Veränderungen sind somit beide als umkehrbar zu bezeichnen.

Denken wir uns nun, dass der Stoff auf dem durch die Curve $abcde$ dargestellten Wege von a nach e übergehe und auf dem durch die Gerade ea dargestellten Wege wieder von e nach a zurückkehre, so haben wir einen umkehrbaren Kreisprocess. Für die im Verlaufe desselben dem veränderlichen Stoffe von aussen her mitgetheilten positiven oder negativen Wärmemengen, deren Element dQ heissen möge, muss daher die bekannte Gleichung:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

gelten. Da nun im gegenwärtigen Falle die Temperatur T constant ist, indem die Linien, welche den Kreisprocess graphisch darstellen, nur isothermische Linien für eine und dieselbe Temperatur sind, so vereinfacht sich die Gleichung in:

$$\int dQ = 0.$$

Die dem Stoffe mitgetheilten, theils positiven, theils negativen Wärmemengen heben sich also gegenseitig auf.

Daraus folgt weiter, dass auch die während des Kreisprocesses gethane, theils positive, theils negative äussere Arbeit sich aufheben muss. Die zu den beiden Abschnitten des Kreisprocesses gehörenden Ueberschüsse der positiven Arbeit über die negative werden durch die in der Figur vorkommenden Flächenräume dargestellt, und zwar stellt der über der Geraden liegende Flächen-

raum *cdec* einen positiven, und der unter der Geraden liegende Flächenraum *abca* einen negativen Ueberschuss dar. Diese beiden Flächenräume müssen somit, um für die Gesammtarbeit den Werth Null zu geben, *unter einander gleich sein.* Hierdurch ist, wenn die dem homogenen Zustande entsprechende theoretische Druckcurve gegeben ist, auch die Lage der dem wirklichen Verdampfungs- und Condensationsprocesse entsprechenden horizontalen geraden Linie bestimmt.

Man kann die vorstehende Bedingung folgendermaassen als Satz aussprechen: *Der Druck des gesättigten Dampfes ist so gross, dass die äussere Arbeit, welche bei der Verdampfung geleistet wird, gleich derjenigen ist, welche geleistet werden würde, wenn der Stoff bei derselben Volumenzunahme homogen bliebe.* Man kann dieses auch noch etwas kürzer so fassen: *Der Druck des gesättigten Dampfes ist gleich dem mittleren Drucke des homogen bleibenden Stoffes bei einer der vollständigen Verdampfung entsprechenden Volumenzunahme.*

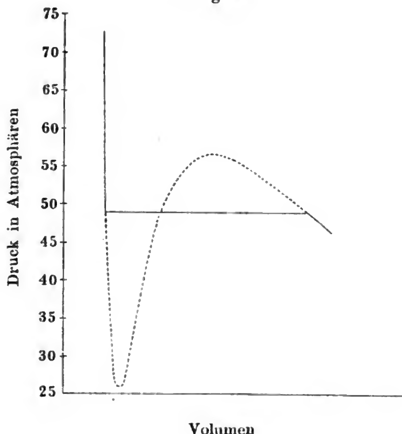
Die von J. Thomson für die Temperatur von 13,1° zwischen *a* und *e* gezeichnete Curve entspricht dieser Bedingung nicht, indem die Flächeninhalte der von ihr und der horizontalen Geraden gebildeten Figuren *abca* und *cdec* augenscheinlich ungleich sind. Um nun zu sehen, wie die Sache sich gestaltet, wenn man zur Bestimmung des Druckes die Gleichung (7) anwendet, habe ich für so viele zwischen *a* und *e* liegende Werthe von *v* die entsprechenden Werthe von *p* berechnet, dass daraus der Verlauf der Curve zwischen *a* und *e* zu ersehen ist. Die dabei erhaltenen Werthe sind, nebst den oben in Tabelle II schon einmal mitgetheilten Werthen von *p*, welche sich auf einige ausserhalb des Intervalls *ae* liegenden Werthe von *v* beziehen, in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

v	0,013 768	0,013 037	0,012	0,011	0,010	0,009	0,008
p	47,98	49,27	51,12	52,87	54,50	55,84	56,63
v	0,007	0,006	0,005	0,004	0,00350	0,00325	0,00300
p	56,38	54,28	49,00	38,83	32,05	28,83	26,53

v	0,00285	0,00275	0,00250	0,002 182 8	0,002 053 2
p	26,11	26,52	31,52	54,66	74,96

Unter Anwendung dieser Werthe erhält man eine Curve von der in folgender Figur gegebenen Gestalt. Diese Curve entspricht der obigen Bedingung mit hinlänglicher Genauigkeit.

Fig. 4.



Abhandlung V.

Ueber einige neue Untersuchungen über die mittlere Weglänge der Gasmolecüle.

(Wiedemann's Ann. 10, S. 92 bis 103, 1880.)

Es sind in neuerer Zeit von verschiedenen Autoren Untersuchungen über die mittlere Weglänge der Molecüle gasförmiger Körper angestellt, welche dazu geführt haben, dass mehrfache Aenderungen an der früheren Bestimmung dieser Weglänge vorgeschlagen sind, und ich glaube daher, dass eine zusammenfassende Besprechung dieser Aenderungsvorschläge nicht als unzweckmässig erscheinen wird.

1. Die erste Bestimmung der mittleren Weglänge der Gasmolecüle habe ich in einem i. J. 1858 in Pogg. Ann.[1]) veröffentlichten Aufsatze ausgeführt. Ich ging dabei von der Betrachtung eines einfacheren Falles aus, indem ich zuerst nur *ein* Molecül als bewegt und alle anderen als ruhend annahm. Für diesen Fall erhielt ich für die mittlere Weglänge l' des bewegten Molecüls folgenden Ausdruck:

$$l' = \frac{\lambda^3}{\pi \varrho^2}. \tag{1}$$

Hierin bedeutet λ den Abstand, den zwei einander zunächst liegende Molecüle haben würden, wenn die Molecüle cubisch angeordnet wären. Will man statt dieser Grösse λ lieber die Grösse n einführen, welche die Anzahl der Molecüle in der Raumeinheit angiebt, so lautet der Ausdruck:

---

[1]) Clausius, Pogg. Ann. 105, 239, 1858. Wieder abgedruckt in meiner Abhandlungen-Sammlung 2, 260; vergl. oben S. 46.

(2) $$l' = \frac{1}{n \pi \varrho^2}.$$

Das Zeichen ϱ stellt den Radius der Wirkungssphäre eines Molecüls dar. Dabei ist unter Wirkungssphäre diejenige um den Schwerpunct eines Molecüls beschriebene Kugel verstanden, bis zu deren Oberfläche der Schwerpunct eines andern Molecüls sich ihm nähern kann, bevor ein Abprallen eintritt. Stellt man sich, wie es zuweilen der Anschaulichkeit wegen geschieht, die Molecüle als harte elastische Kugeln vor, so tritt bei diesen das Abprallen ein, wenn der Abstand ihrer Schwerpuncte gleich ihrem Durchmesser ist, und für solche elastische Kugeln ist daher der Radius ϱ der Wirkungssphären doppelt so gross, als der Radius der Kugeln selbst.

Nachdem ich so für den einfachen Fall, wo nur *ein* Molecül sich bewegt, während die übrigen in Ruhe sind, die mittlere Weglänge ausgedrückt hatte, handelte es sich weiter darum, zu bestimmen, wie dieser Ausdruck geändert werden muss, wenn sich *alle* Molecüle, und zwar mit durchschnittlich gleichen Geschwindigkeiten, bewegen. Die unter diesen Umständen nöthige Aenderung besteht darin, dass man den vorigen Ausdruck mit dem Verhältnisse der mittleren *absoluten* Geschwindigkeit aller Molecüle zur mittleren *relativen* Geschwindigkeit aller Molecülpaare zu multipliciren hat. Bezeichnet man also die absolute Geschwindigkeit eines Molecüls mit v und den Mittelwerth dieser Grösse mit $\overline{v}$, und ferner die relative Geschwindigkeit zweier Molecüle mit r und den Mittelwerth dieser Grösse für alle Combinationen aus je zwei Molecülen mit $\overline{r}$, so erhält man für die mittlere Weglänge, welche jetzt mit l bezeichnet werden möge, den Ausdruck:

(3) $$l = \frac{1}{n \pi \varrho^2} \cdot \frac{\overline{v}}{\overline{r}}.$$

Um nun aber das hier eingeführte Verhältniss $\frac{\overline{v}}{\overline{r}}$ numerisch zu bestimmen, muss man die Art der Bewegung der Molecüle näher kennen, d. h. man muss wissen, welches Gesetz in Bezug auf die verschiedenen gleichzeitig stattfindenden Geschwindigkeiten aller einzelnen Molecüle gilt. Zu der Zeit, wo ich meine Untersuchung machte, war ein solches Gesetz noch nicht aufgefunden, und ich musste mich daher bei meiner Rechnung, bei der

es sich, wie ich sagte, nur darum handelte, einen ungefähren Begriff von der Grösse des Verhältnisses zu erhalten, mit einer für diesen Zweck geeigneten Annahme begnügen. Als solche wählte ich die, dass alle Molecüle nicht nur durchschnittlich, sondern fortwährend gleiche Geschwindigkeiten haben, was freilich in der Wirklichkeit nicht möglich ist, da die Geschwindigkeiten sich bei jedem Stosse ändern, aber für eine angenäherte Rechnung doch angenommen werden konnte. Unter Zugrundelegung dieser Annahme ergab sich für das Verhältniss der Werth $\frac{3}{4}$.

Ein Jahr später veröffentlichte Maxwell seine bekannte schöne Abhandlung „Illustrations of the dynamical theory of gases“ [1]), in welcher er sein Gesetz über die Geschwindigkeiten der einzelnen Gasmolecüle ableitete. In dieser Abhandlung beschäftigte er sich auch mit der mittleren Weglänge der Molecüle und gelangte, was die allgemeine Formel anbetrifft, zu demselben Resultate, wie ich. Die numerische Berechnung des Verhältnisses der beiden mittleren Geschwindigkeiten konnte er aber anders ausführen, wie ich, indem er ihr sein soeben abgeleitetes Geschwindigkeitsgesetz zu Grunde legen konnte, aus welchem sich für das gesuchte Verhältniss der Werth $\sqrt{\frac{1}{2}}$ ergiebt. Diese Abänderung des von mir berechneten Werthes $\frac{3}{4}$ ist offenbar nicht so aufzufassen, als ob Maxwell einen von mir begangenen Fehler berichtigt hätte, denn für den Fall, für welchen ich meinen Werth $\frac{3}{4}$ abgeleitet hatte, war er, wie ich noch besonders nachgewiesen habe [2]), vollkommen richtig. Da dieser Fall aber nur ein zur Aushülfe angenommener war, so stehe ich nicht an, den aus dem Maxwell'schen Gesetze abgeleiteten Werth $\sqrt{\frac{1}{2}}$ als einen der Wirklichkeit mehr entsprechenden anzuerkennen. Unter seiner Anwendung lautet der Ausdruck für l:

$$l = \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{n \pi \varrho^2}. \tag{4}$$

---

[1]) Maxwell, Phil. Mag. (4) 19, 19, 1859.

[2]) Ibid. 21, 434, 1860.

2. Was nun die gegen den Ausdruck erhobenen Einwände anbetrifft, so ist zunächst ein von Frowein in dem „Nieuw Archief voor Wiskunde“, Deel V, unter dem Titel „Eene bekende formule van Clausius“ veröffentlichter Aufsatz zu erwähnen.

Frowein bekämpft schon meine erste Entwickelung, welche sich auf den Fall bezieht, wo nur *ein* Molecül sich bewegt, während die anderen in Ruhe sind, und aus welcher sich die unter (1) mitgetheilte Formel ergeben hat. Er legt dabei aber meinen Aussprüchen einen so unrichtigen Sinn unter, dass ich vermuthen muss, dass er meine Abhandlung wegen der ihm fremden Sprache, in welcher sie geschrieben ist, nicht überall richtig verstanden hat.

Ich habe gesagt, man solle sich den mit Molecülen erfüllten Raum in dünne Schichten zerlegt denken, deren Dicke δ so klein sei, dass man höhere Potenzen derselben gegen die erste Potenz vernachlässigen könne. Indem ich dann von den Molecülen sprach, welche für jede dieser Schichten in Rechnung zu bringen sind, habe ich das erste Mal ausdrücklich gesagt, dass es sich dabei um diejenigen Molecüle handle, deren *Centra* sich in der Schicht befinden. Weiterhin aber habe ich es nicht für nöthig gehalten, dieses jedesmal zu wiederholen, sondern habe die betreffenden Molecüle kurz die in der Schicht befindlichen Molecüle genannt. Anstatt nun dieses so zu verstehen, wie es dem Vorausgegangenen entspricht, nämlich dass es sich nur um die Lage der Centra handelt, fasst Hr. Frowein es wörtlich auf und erhebt dagegen den Einwand, eine unendlich dünne Schicht könne nicht ganze Molecüle, sondern nur Theile von Molecülen enthalten.

Ferner habe ich die Anzahl der in einer Schicht von der Dicke δ befindlichen Molecüle mit der Anzahl der in einer Schicht von der Dicke λ befindlichen verglichen, und habe gesagt, aus der letzteren Anzahl erhalte man die erstere durch Multiplication mit $\frac{\delta}{\lambda}$. Da ich nun in derselben Betrachtung auch davon gesprochen habe, dass man sich alle in der Schicht von der Dicke λ befindlichen Molecüle so verlegt denken solle, dass ihre Centra in einer Ebene liegen, so meint nun Hr. Frowein, jene Multiplication mit $\frac{\delta}{\lambda}$ solle dazu dienen, einen auf eine Ebene bezüglichen Ausdruck in einen auf einen Raum bezüglichen zu verwandeln, wogegen er sich dann ausspricht. Man sieht also wohl,

dass es sich bei diesen beiden Einwänden nur um Missverständnisse handelt.

Ausser diesen Einwänden macht Frowein aber noch einen andern, welcher mehr sachlicher Art ist. Er sagt nämlich, zwischen dem Falle, wo nur *ein* Molecül sich bewegt, während die anderen in Ruhe sind, und dem, wo alle Molecüle sich bewegen, finde in Bezug auf die mittlere Weglänge gar kein Unterschied statt. Man habe also die auf den ersten Fall bezügliche mittlere Weglänge weder mit $\frac{3}{4}$, noch mit $\sqrt{\frac{1}{2}}$ zu multipliciren, sondern ganz unverändert auch auf den letzteren Fall anzuwenden. Er giebt allerdings zu, dass die Anzahl der Stösse, welche ein Molecül in der Zeiteinheit erleidet, unter bewegten Molecülen grösser sei, als unter ruhenden, und zwar in demselben Verhältnisse, in welchem seine mittlere relative Geschwindigkeit zu den bewegten Molecülen grösser sei, als seine mittlere absolute Geschwindigkeit, sagt aber, bei der Ableitung der mittleren Weglänge aus der Anzahl der Stösse habe man ebenfalls die mittlere relative Geschwindigkeit statt der mittleren absoluten Geschwindigkeit in Rechnung zu bringen, und dadurch hebe sich jener Unterschied wieder auf. Dieses ist ein Irrthum, denn es ist ohne Weiteres ersichtlich, dass man, um die mittlere Weglänge eines Molecüls zu erhalten, die ganze von ihm während der Zeiteinheit durchlaufene Strecke durch die Anzahl der Wege, aus welchen die Strecke besteht, zu dividiren hat. Jene Strecke wird aber durch seine mittlere *absolute* Geschwindigkeit dargestellt, und die Anzahl der Wege ist gleich der Anzahl der Stösse, welche es während der Zeiteinheit erleidet. Somit ergiebt sich auch dieser Einwand als ungerechtfertigt.

3. Von grösserer Bedeutung, als die vorstehenden Einwände, ist eine Veränderung, welche Korteweg mit meiner Formel vorgenommen hat[1]), weil das Irrthümliche in der von ihm gegebenen Begründung schwerer herauszufinden ist. Eine Besprechung dieser Veränderung scheint mir daher besonders nöthig zu sein.

Sie besteht in der Hinzufügung eines in meiner Formel nicht vorkommenden Factors 2, also in der Verdoppelung des von mir gegebenen Werthes der mittleren Weglänge, und die

[1]) Korteweg, Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles 12, p. 241, 1877.

Schlussweise, durch welche er zu diesem doppelten Werthe gelangt, ist folgende.

Er betrachtet zunächst alle sich durcheinander bewegenden Molecüle in den Bewegungsstadien, in welchen sie sich in einem gewissen Momente befinden, und bestimmt den Mittelwerth der Wegstücke, welche sie von diesem Momente an bis zu ihren nächsten Stössen zurücklegen. Dann sagt er weiter, vor jenem von ihm zur Betrachtung ausgewählten Momente haben die Molecüle seit ihren letzten Stössen auch schon gewisse Wegstücke durchlaufen, deren Mittelwerth ebenso gross sei, wie der von ihm bestimmte Mittelwerth der nach jenem Momente durchlaufenen Wegstücke, und demnach sei der Mittelwerth der ganzen von einem Stosse bis zum andern durchlaufenen Wege doppelt so gross, als jener von ihm bestimmte Mittelwerth, und dieser doppelte Werth sei somit als mittlere Weglänge anzunehmen.

Diese Schlussweise scheint auf den ersten Blick so einfach und natürlich zu sein, dass man glauben könnte, ihr ohne Weiteres zustimmen zu müssen. Dessenungeachtet ist sie unrichtig. Der Mittelwerth der Wegstücke, welche die Molecüle von einem gewissen Momente an bis zu den nächsten Stössen durchlaufen, ist nicht halb so gross, sondern ebenso gross, wie die Strecke, welche wir mittlere Weglänge nennen, nämlich der Mittelwerth aller im Gase vorkommenden, von einem Stosse zum andern durchlaufenen Wege.

Ich habe mich über diesen Punct schon einmal in meiner Abhandlung über die Wärmeleitung gasförmiger Körper ausgesprochen [1]). Dort habe ich nämlich alle Molecüle betrachtet, welche sich in einem gewissen Momente in einer unendlich dünnen Schicht befinden, und habe mir die Frage gestellt, wie gross der Mittelwerth der Wegstücke sei, welche sie von diesem Momente an bis zu ihren nächsten Stössen durchlaufen müssen, und ebenso, wie gross der Mittelwerth der Wegstücke sei, welche sie vor diesem Momente seit ihren letzten Stössen durchlaufen haben. Diese beiden unter sich gleichen Mittelwerthe, welche ich mit $\bar{s}$ bezeichnete, stellten sich als ebenso gross heraus, wie die ganze, früher von mir bestimmte mittlere Weglänge, welche ich dadurch

[1]) Clausius, Pogg. Ann. **115**, 20, 1862, und Abhandlungen-Sammlung 2, 292, 1867. In die oben entwickelte Theorie hat der Verf. diese Betrachtung nicht mehr aufgenommen. D. H.

erhalten hatte, dass ich, von einer grossen Anzahl von Stössen ausgehend, die Wege der Molecüle bis zu ihren nächsten Stössen betrachtete und von diesen den Mittelwerth nahm. Nachdem ich auf diesen eigenthümlichen Umstand im Texte aufmerksam gemacht hatte, fügte ich zur Erklärung desselben folgende Anmerkung hinzu.

„Es kann vielleicht auf den ersten Blick auffällig erscheinen, dass man für die Wege von den letzten Zusammenstössen bis zu einem gewissen Zeitpuncte, oder von diesem Zeitpuncte bis zu den nächsten Zusammenstössen denselben Mittelwerth erhält, wie für die während einer gewissen Zeit in dem Gase zurückgelegten ganzen Wege von einem Zusammenstosse bis zum nächsten. Dabei muss man aber bedenken, dass der Mittelwerth aus allen Wegen, welche während einer gewissen Zeit in dem Gase zwischen je zwei Zusammenstössen zurückgelegt werden, nicht gleichbedeutend ist mit demjenigen Mittelwerthe, den man erhalten würde, wenn man von allen Molecülen, welche sich in einem gewissen Momente gleichzeitig in einer Schicht befinden, die Wege von ihren letztvorangegangenen bis zu ihren nächstfolgenden Zusammenstössen betrachten wollte. Im letzteren Falle sind nämlich die grossen Wege gegenüber den kleinen stärker vertreten, als im ersteren, denn ein Molecül braucht zu einem grossen Wege mehr Zeit, als zu einem kleinen, und es ist daher für einen gewissen Moment mehr Wahrscheinlichkeit, dass es sich auf einem grossen Wege befindet, als auf einem kleinen, während im ersteren Falle alle im Gase vorkommenden Wege gleich zählen. Wenn man die Rechnung ausführt, so findet man im letzteren Falle einen doppelt so grossen Mittelwerth, als im ersteren. Von jenem grösseren Mittelwerthe ist unser oben bestimmter Werth $\overline{s}$ die Hälfte."

Hieraus erklärt es sich also, weshalb Korteweg bei seinem Verfahren, bei dem er die Molecüle in einem gewissen Momente betrachtete und die Wege von ihren letztvorangegangenen bis zu ihren nächstfolgenden Stössen bestimmte, einen Werth erhalten musste, welcher doppelt so gross ist, als die wirkliche mittlere Weglänge.

4. Während die bisher besprochenen Meinungsdifferenzen über die richtige Form des Ausdruckes der mittleren Weglänge der Art waren, dass es sich dabei um verhältnissmässig bedeutende Werthänderungen handelte, ist schliesslich noch eine Ab-

änderung des Ausdruckes zu erwähnen, bei welcher es sich nur um einen verhältnissmässig sehr kleinen Unterschied des Werthes handelt, nämlich um einen solchen, der von der Ordnung der Moleculardimensionen ist.

Ich habe, wie schon oben erwähnt, um die gegenseitige Einwirkung der Molecüle in Rechnung bringen zu können, ohne doch über ihre Gestalt und über die von ihnen ausgeübten Kräfte specielle Hypothesen machen zu müssen, für jedes Molecül eine gewisse Wirkungssphäre angenommen, welche ich als eine um seinen Schwerpunct beschriebene Kugel definirte, bis zu deren Oberfläche sich der Schwerpunct eines andern Molecüls ihm nähern könne, bevor ein Abprallen eintrete. Nach dieser Annahme konnte ich in dem zuerst von mir behandelten Falle, wo nur ein Molecül sich bewegt, während die anderen in Ruhe sind, das bewegte Molecül durch einen blossen Punct ersetzen, welcher zwischen den Wirkungssphären der ruhenden Molecüle umherfliegt und bald hier, bald dort an eine derselben anstösst.

Um nun, wenn der Punct sich mit einer gewissen Bewegungsrichtung einer Wirkungssphäre nähert, zu bestimmen, ob er sie trifft oder an ihr vorübergeht, dachte ich mir senkrecht zu der Bewegungsrichtung des Punctes einen grössten Kreis durch die Wirkungssphäre gelegt und sagte dann, wenn die Bahnlinie des Punctes diese Kreisfläche schneidet, so findet Zusammentreffen, im anderen Falle Vorübergehen statt.

Im Zusammenhange mit dieser Betrachtung habe ich auch das Ende des Weges, welchen der Punct bis zum Zusammentreffen zu durchlaufen hat, der Einfachheit wegen so bestimmt, als ob es in jener mittleren Kreisfläche läge. Da aber in der Wirklichkeit der Punct sich nicht bis zur mittleren Kreisfläche, sondern nur bis zur Oberfläche der Wirkungssphäre bewegen kann, so ist durch diese Bestimmungsweise der Weg etwas zu lang gerechnet. Der unter (1) und (2) mitgetheilte Ausdruck von l' hat also einen etwas zu grossen Werth, und dieselbe Ungenauigkeit überträgt sich natürlich auch auf den aus (2) abgeleiteten Ausdruck (3), welcher die mittlere Weglänge für den Fall darstellt, wo nicht bloss *ein* Molecül sich bewegt, sondern alle Molecüle in Bewegung sind. Da aber bei Gasen, die nicht sehr stark verdichtet sind, die mittlere Weglänge gegen den Radius der Wirkungssphäre sehr gross ist, so ist die auf diese Weise entstan-

dene Ungenauigkeit im Verhältniss zur ganzen mittleren Weglänge sehr klein.

Später sind verschiedene Versuche gemacht, diese kleine Ungenauigkeit noch zu corrigiren und die wirkliche Lage der Stosspuncte in den Oberflächen der Wirkungssphären zu berücksichtigen. Die erste derartige Rechnung wurde von van der Waals in seiner schönen Schrift: „Over de continuiteit van den gas-en vloeistoftoestand“ (Leiden 1873) ausgeführt. Ein Jahr später habe ich selbst, ohne damals den Inhalt jener in holländischer Sprache verfassten Schrift zu kennen, bei Gelegenheit einer anderen Untersuchung [1]) eine erneute Bestimmung der mittleren Weglänge der Molecüle vorgenommen, bei der jene Verlegung der Stosspuncte in die mittleren Kreisflächen nicht vorkommt. Ferner hat Korteweg in seiner schon oben citirten Abhandlung [2]), in welcher er den Factor 2 in die Formel eingeführt hat, gleichzeitig den hier in Rede stehenden Umstand mit berücksichtigt, und endlich ist auch van der Waals noch einmal auf den Gegenstand zurückgekommen [3]).

Die Resultate dieser verschiedenen Untersuchungen stimmen unter einander nicht ganz überein, sondern es ist in ihnen noch ein Differenzpunct geblieben. Ich glaube aber kaum, dass eine Erörterung desselben für die Leser von erheblichem Interesse sein würde, da selbst eine vollkommen genaue Berücksichtigung des in Rede stehenden Umstandes die Sache noch nicht zum Abschluss bringen würde. Ich habe nämlich bei weiterer Betrachtung des Gegenstandes gefunden, dass, wenn man einmal so kleine Unterschiede, wie den durch die Lage des Stosspunctes bedingten, in Rechnung ziehen will, man auch noch auf einen anderen die mittlere Weglänge beeinflussenden Umstand Rücksicht nehmen muss.

Die vorher definirten Wirkungssphären der Molecüle sind nämlich grösser als die Molecüle selbst. Denkt man sich z. B. die Molecüle als harte elastische Kugeln, so haben bei diesen, wie schon oben einmal erwähnt wurde, die Wirkungssphären einen doppelt so grossen Radius und daher ein achtmal so grosses

---

1) Clausius, Sitzungsberichte der Niederrhein. Gesellschaft für Natur- und Heilkunde, 1874, und Pogg. Ann., Ergzbd. 7, 215, 1876.

2) Korteweg, Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles, 12, 241, 1877.

3) Van der Waals, Archives Néerlandaises 12, 201, 1877.

Volumen, als die elastischen Kugeln. Daraus folgt, dass, wenn zwei Molecüle einander sehr nahe liegen, ihre Wirkungssphären sich zum Theil gegenseitig decken können. Dieser Umstand ist bei der zur Ableitung der Gleichung (2) angestellten Betrachtung des Falles, wo ein Punct sich zwischen den ruhenden Wirkungssphären umherbewegt, nicht berücksichtigt, sondern es ist stillschweigend angenommen, dass die Oberflächen aller Wirkungssphären vollkommen frei seien, so dass sie in jedem ihrer Puncte von dem bewegten Puncte getroffen werden können. Hierdurch ist nun ebenfalls eine Ungenauigkeit in dem durch die Gleichung (2) bestimmten Werthe von l' und demgemäss auch in dem durch die Gleichung (3) bestimmten Werthe von l veranlasst, welche von derselben Ordnung ist, wie die vorher besprochene, so dass eine Correction der einen ohne gleichzeitige Correction der anderen gar nichts nützen kann.

Man könnte nun freilich durch eine erweiterte Rechnung auch die zweite Correction noch hinzufügen, und in der That habe ich für mich eine solche Rechnung ausgeführt [1]). Ich muss aber sagen, dass ich wenig Gewicht darauf lege. Es ist nämlich zu beachten, dass die ganze Annahme von scharf abgegrenzten Wirkungssphären nur eine angenäherte ist. Bei harten elastischen Kugeln, welche beim Zusammentreffen plötzlich von einander abprallen, lässt sich allerdings der Vorgang durch Einführung von Wirkungssphären von bestimmt angebbarer Grösse genau darstellen. Die wirkliche gegenseitige Einwirkung der Molecüle ist aber wahrscheinlich von dem Verhalten harter elastischer Kugeln sehr verschieden und lässt sich durch die Einführung von scharf begrenzten Wirkungssphären nur unvollkommen darstellen. Wenn hiernach schon in der Annahme, auf welcher die Rechnung beruht, eine Ungenauigkeit liegt, so würde es meiner Ansicht nach keinen Nutzen haben, wenn man die Rechnung selbst bis zur äussersten Genauigkeit treiben wollte.

Es scheint mir vielmehr, so lange uns nähere Kenntnisse über die Molecüle fehlen, am angemessensten, sich bei der Bestimmung ihrer mittleren Weglänge mit einer Annäherung zu begnügen und bei der ursprünglich von mir abgeleiteten Gleichung (3), welche die einfachste Form hat, stehen zu bleiben, dabei aber im Auge zu behalten, dass sie nicht vollkommen genau, sondern

---

[1]) Siehe S. 57 ff. D. H.

mit einer Ungenauigkeit von der Ordnung der Moleculardimensionen behaftet ist. Diese Ungenauigkeit fällt dann in dieselbe Kategorie, wie die Abweichung der Gase vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze und von den anderen für den vollkommenen Gaszustand geltenden Gesetzen, welche trotzdem, dass sie für die wirklichen Gase nicht ganz genau sind, doch ihren Werth als angenäherte und durch ihre Einfachheit ausgezeichnete Gesetze behalten.

Bonn, Februar 1880.

Abhandlung VI.

Ueber die theoretische Bestimmung des Dampfdruckes und der Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit.

I. Aufsatz.

(Wiedemann's Ann. 14, S. 279 bis 290, 1881.)

§. 1. Wenn man ein Gas bei constanter Temperatur mehr und mehr zusammendrückt, so beginnt, wie man weiss, bei einem gewissen Drucke die Condensation, welche sich ohne Druckzunahme vollzieht, und erst, wenn sie beendet ist, bedarf es zu noch weiterer Volumenverminderung einer Vermehrung des Druckes, welcher dann in starkem Verhältnisse wachsen muss. Neben diesem wirklichen Verlaufe der Sache hat bekanntlich J. Thomson einen anderen Vorgang ersonnen, der zwar in der Wirklichkeit nicht stattfinden kann, weil die in ihm vorkommenden Gleichgewichtszustände zum Theil labil sind, der aber theoretisch doch denkbar ist, nämlich eine Volumenänderung, bei der die ganze Masse als fortwährend homogen vorausgesetzt wird, und der Druck sich demgemäss stetig ändert. Die Curve, welche für diesen letzteren Vorgang die der Volumenänderung entsprechende Druckänderung darstellt, kann man kurz die *theoretische* Isotherme nennen. Die *wirkliche* Isotherme unterscheidet sich von ihr dadurch, dass auf einer gewissen Strecke, welche bei der Zusammendrückung dem Condensationsprocesse und umgekehrt bei der Ausdehnung dem Verdampfungsprocesse entspricht, die gekrümmte Linie durch eine der Abscissenaxe parallele gerade Linie ersetzt ist. Diese Gerade muss, wie sich aus dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie nachweisen lässt, so liegen, dass die bei der Verdampfung gethane äussere Arbeit gleich derjenigen ist,

welche bei derselben Volumenzunahme gethan werden würde, wenn der Druck sich nach der theoretischen Isotherme änderte [1]).

Diesen über die Lage der Geraden geltenden Satz kann man nun anwenden, um aus der allgemeinen, für alle Volumina geltenden theoretischen Druckformel denjenigen Druck abzuleiten, welchen der gesättigte Dampf ausübt. Die erste hierüber veröffentlichte Untersuchung, welche mir bekannt geworden ist, findet sich in einem interessanten Aufsatze von van der Waals [2]). Der Verfasser hat zwar von der vollständigen Mittheilung seiner Rechnungen und der aus ihnen hervorgegangenen Endgleichungen Abstand genommen, weil die ersteren zu langwierig und die letzteren zu verwickelt und ausserdem nur für einen beschränkten Theil der Curven gültig seien, hat aber eine Reihe daraus gezogener wichtiger Folgerungen zusammengestellt. Eine andere ebenfalls sehr werthvolle Untersuchung über den Gegenstand ist in neuester Zeit von Planck veröffentlicht [3]), worin sowohl die allgemeinen Gleichungen als auch ihre specielle Anwendung auf Kohlensäure mitgetheilt sind.

---

[1]) Als ich in meinem Aufsatze über das Verhalten der Kohlensäure (Wied. Ann. **9**, 337, 1880, vergl. oben S. 202) die Lage der Geraden in der oben angegebenen Weise bestimmte, betrachtete ich die betreffende Frage als eine noch offene. Dabei hatte ich meine Kenntniss von Maxwell's Ansichten aus der Quelle geschöpft, die als die maassgebendste betrachtet werden musste, nämlich aus seinem Werke über die Wärmetheorie, und zwar aus der letzten von ihm bearbeiteten, im Jahre 1875 erschienenen Auflage. In dieser Auflage hat er eine in den früheren Auflagen ausgesprochene, vom Obigen abweichende Ansicht fortgelassen, ohne jedoch eine andere Ansicht an deren Stelle zu setzen, woraus ich natürlich schliessen musste, dass er jene Ansicht als unrichtig erkannt, aber noch keine ihn mehr befriedigende gewonnen habe. Nachträglich habe ich durch eine gütige Mittheilung des Herrn van der Waals erfahren, dass Maxwell noch an einem anderen Orte über die Sache gesprochen und dort eine mit dem Obigen übereinstimmende Ansicht geäussert hat, nämlich in einem am 18. Februar 1875 in der Chemical Society gehaltenen Vortrage, welcher dann in „Nature" vom 4. und 11. März 1875 abgedruckt ist. Weshalb Maxwell die dort geäusserte Ansicht in der in demselben Jahre erschienenen neuen Auflage seines Werkes nicht erwähnt hat, ist mir unbekannt.

[2]) Van der Waals, Onderzoekingen omtrent de overeenstemmende eigenschappen der normale verzadigden-damp-en vloeistoflijnen, Amsterdam 1880; auch aufgenommen in die von Roth veröffentlichte Uebersetzung des Buches: Over de continuiteit van den gas-en vloeistoftoestand, Leipzig 1881.

[3]) Planck, Wied. Ann. **13**, 535, 1881.

Auch ich hatte mich schon, bevor ich diese Untersuchungen kennen lernte, seit längerer Zeit mit demselben Gegenstande beschäftigt, und der Abschluss meiner Untersuchung war nur durch die Beschwerlichkeit der numerischen Rechnungen verzögert, welche zur Vergleichung der theoretischen Formeln mit den Beobachtungsdaten nöthig waren. Nachdem nun aber jene Untersuchungen von van der Waals und Planck veröffentlicht sind, glaube ich auch mit der Veröffentlichung der meinigen nicht länger zögern zu dürfen, und ich will mir erlauben, in diesem Aufsatze zunächst die allgemeinen, von der Natur der einzelnen Stoffe unabhängigen Formeln und eine darauf bezügliche Zahlenreihe mitzutheilen, indem ich mir vorbehalte, die Anwendungen auf bestimmte Stoffe in einem anderen Aufsatze folgen zu lassen.

§. 2. Die Formel, welche ich in meinem Aufsatze über das Verhalten der Kohlensäure zur Darstellung des Druckes als Function von Volumen und Temperatur im Anschlusse an frühere von anderen Autoren aufgestellte Formeln gebildet habe, lautet:

$$p = R\frac{T}{v-\alpha} - \frac{c}{T(v+\beta)^2}, \tag{1}$$

worin p, v und T Druck, Volumen und absolute Temperatur, und R, c, α und β Constante bedeuten. Diese Formel habe ich zunächst für *Kohlensäure* durch Vergleichung mit den Beobachtungsresultaten von Andrews gebildet und habe nur als Vermuthung hinzugefügt, dass sie sich bei anderer Bestimmung der Constanten, ohne sonstige Aenderung, auch auf die übrigen Gase anwenden lassen werde. Als ich nun aber den Versuch machte, sie auf solche Stoffe, für welche ausgedehnte und zuverlässige Reihen von Beobachtungsdaten vorliegen, insbesondere auf den Wasserdampf anzuwenden, fand ich, dass zur Herstellung einer genügenden Uebereinstimmung doch noch eine weitere Aenderung mit der Formel vorgenommen werden muss, und zwar eine Aenderung, die ich früher, als ich mich nur mit der Kohlensäure beschäftigte, schon einmal im Auge hatte, von der ich damals aber wegen der Unsicherheit derjenigen Beobachtungsdaten, auf welche ich sie hätte gründen müssen, zurückgekommen war. Es muss nämlich an die Stelle des im letzten Gliede vorkommenden Bruches c/T eine allgemeinere Temperaturfunction mit mehr unbestimmten Constanten gesetzt werden.

Da für die hier zunächst beabsichtigten allgemeinen Entwickelungen die genauere Kenntniss der Temperaturfunction noch nicht nöthig ist, so wollen wir uns vorläufig damit begnügen, sie durch Einführung eines neuen Zeichens anzudeuten. Zur Bequemlichkeit der Rechnungen ist es aber zweckmässig, dieses neue Zeichen nicht so zu wählen, dass es einfach an die Stelle des Bruches c/T zu setzen ist, sondern so, dass es eine andere, diesen Bruch enthaltende Grösse vertritt. Dazu wollen wir der Gleichung (1) folgende Form geben:

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v - \alpha} - \frac{c}{RT^2(v + \beta)^2},$$

und hierin möge der Bruch

$$\frac{c}{RT^2} \text{ durch } \frac{27(\alpha + \beta)}{8\vartheta}$$

ersetzt werden, worin ϑ die unbestimmt gelassene Temperaturfunction bedeuten soll, von der vorläufig nur soviel gesagt werden möge, dass sie für $T = 0$ ebenfalls den Werth o, und für die kritische Temperatur den Werth 1 hat. Durch diese Substitution geht die vorige Gleichung über in:

$$(2) \qquad \frac{p}{RT} = \frac{1}{v - \alpha} - \frac{27(\alpha + \beta)}{8\vartheta(v + \beta)^2}.$$

Um diese Gleichung auf den Verdampfungsprocess anzuwenden, wollen wir den Druck des gesättigten Dampfes zur Unterscheidung mit P bezeichnen und für das Volumen des gesättigten Dampfes und der unter demselben Drucke stehenden Flüssigkeit die auch sonst von mir gebrauchten Zeichen s und σ anwenden. Da nun die Gleichung sowohl für die Flüssigkeit als auch für den gesättigten Dampf gelten muss, so können wir aus ihr folgende zwei Gleichungen bilden:

$$(3) \qquad \frac{P}{RT} = \frac{1}{\sigma - \alpha} - \frac{27(\alpha + \beta)}{8\vartheta(\sigma + \beta)^2},$$

$$(4) \qquad \frac{P}{RT} = \frac{1}{s - \alpha} - \frac{27(\alpha + \beta)}{8\vartheta(s + \beta)^2}.$$

Um ferner auszudrücken, dass die bei der Verdampfung geleistete äussere Arbeit gleich derjenigen sein muss, welche man bei derselben Volumenzunahme erhalten würde, wenn der Druck sich nach der theoretischen Isotherme und der ihr entsprechenden Formel änderte, hat man zu setzen:

$$P(s - \sigma) = \int_{\sigma}^{s} p\,d\,v,$$

und wenn man hierin für p den durch die Gleichung (2) bestimmten Werth setzt, dann die Integration ausführt und die so entstehende Gleichung noch mit $R\,T$ dividirt, so kommt:

$$(5)\quad \frac{P}{R\,T}(s - \sigma) = log\,\frac{s - \alpha}{\sigma - \alpha} - \frac{27(\alpha + \beta)}{8\,\vartheta}\left(\frac{1}{\sigma + \beta} - \frac{1}{s + \beta}\right).$$

Der Bequemlichkeit wegen wollen wir noch folgende vereinfachte Zeichen einführen:

$$(6)\quad \begin{cases} \Pi = \dfrac{P}{R\,T}; & \gamma = \alpha + \beta \\ w = \sigma - \alpha; & W = s - \alpha, \end{cases}$$

dann lauten die Gleichungen (3), (4) und (5):

$$(\mathrm{I})\quad \Pi = \frac{1}{w} - \frac{27\,\gamma}{8\,\vartheta\,(w + \gamma)^2},$$

$$(\mathrm{II})\quad \Pi = \frac{1}{W} - \frac{27\,\gamma}{8\,\vartheta\,(W + \gamma)^2},$$

$$(\mathrm{III})\quad \Pi(W - w) = log\,\frac{W}{w} - \frac{27\,\gamma}{8\,\vartheta}\left(\frac{1}{w + \gamma} - \frac{1}{W + \gamma}\right).$$

Diese drei Gleichungen sind es, welche man zur Rechnung anzuwenden hat, indem sich aus ihnen die Werthe von Π, w und W für jeden Werth von ϑ bestimmen lassen, was dann weiter, wenn ϑ als Function von T bekannt ist, dazu führt, die Werthe von Π, w und W auch für jeden Werth von T zu bestimmen.

§. 3. Wollte man die Rechnung so ausführen, dass man die drei Grössen Π, w und W direct als Functionen von ϑ auszudrücken suchte, so würde man eine transscendente Gleichung zu behandeln haben, welche sich in geschlossener Form nicht auflösen lässt. Es ist daher, wie Planck ganz richtig sagt, besser, zunächst alle vier Grössen Π, w, W und ϑ als Functionen einer zweckmässig gewählten neuen Veränderlichen zu bestimmen. Planck hat als solche neue Veränderliche eine Winkelgrösse φ gewählt, welche er vorläufig noch mit einer anderen Grösse r vereinigt und mit dieser zusammen durch folgende Gleichungen definirt hat:

$$W = r\cos^2\frac{\varphi}{2};\quad w = r\sin^2\frac{\varphi}{2}.$$

Ich habe dagegen in meinen Rechnungen einfach die in Gleichung (III) vorkommende Grösse $log(W/w)$ als die neue Veränderliche gewählt, welche ich mit λ bezeichnet habe.

Bevor wir dieses Zeichen in die obigen Gleichungen einführen, wollen wir dieselben noch etwas umgestalten. Aus (I) und (II) folgt ohne Weiteres:

$$\frac{1}{w} - \frac{27\gamma}{8\vartheta(w+\gamma)^2} = \frac{1}{W} - \frac{27\gamma}{8\vartheta(W+\gamma)^2},$$

und hieraus ergiebt sich:

$$\frac{27\gamma}{8\vartheta} = \frac{\frac{1}{w} - \frac{1}{W}}{\frac{1}{(w+\gamma)^2} - \frac{1}{(W+\gamma)^2}},$$

oder umgeformt:

$$(7)\qquad \frac{27\gamma}{8\vartheta} = \frac{(W+\gamma)^2(w+\gamma)^2}{Ww(W+w+2\gamma)}.$$

Wenn man diesen Werth von $27\gamma/8\vartheta$ in die Gleichung (I) einsetzt, so erhält man:

$$\Pi = \frac{1}{w} - \frac{(W+\gamma)^2}{Ww(W+w+2\gamma)},$$

welchen Ausdruck man umformen kann in:

$$(8)\qquad \Pi = \frac{1}{W+w+2\gamma}\left(1 - \frac{\gamma^2}{Ww}\right).$$

Was endlich die Gleichung (III) anbetrifft, welche jetzt in folgender Anordnung geschrieben werden möge:

$$log\frac{W}{w} = \Pi(W-w) + \frac{27\gamma}{8\vartheta}\left(\frac{1}{w+\gamma} - \frac{1}{W+\gamma}\right),$$

so geht dieselbe, wenn man für $27\gamma/8\vartheta$ und Π die unter (7) und (8) gegebenen Werthe setzt und dann noch einige Reductionen vornimmt, in folgende über:

$$(9)\qquad log\frac{W}{w} = \frac{(W-w)(2Ww+\gamma W+\gamma w)}{Ww(W+w+2\gamma)}.$$

Auf diese letzte Gleichung wollen wir nun die Gleichung:

$$(10)\qquad \lambda = log\frac{W}{w}$$

und die aus ihr sich ergebende Gleichung:

$$(11) \qquad W = w e^{\lambda}$$

anwenden, wodurch wir erhalten:

$$\lambda = (e^{\lambda} - 1) \frac{2 w e^{\lambda} + \gamma (e^{\lambda} + 1)}{e^{\lambda} [w (e^{\lambda} + 1) + 2 \gamma]},$$

oder anders geschrieben:

$$(12) \qquad \lambda = (1 - e^{-\lambda}) \frac{2 w + \gamma (1 + e^{-\lambda})}{w (1 + e^{-\lambda}) + 2 \gamma e^{-\lambda}}.$$

Diese Gleichung lässt sich leicht nach w auflösen und giebt:

$$(13) \qquad w = \gamma \frac{1 - 2 \lambda e^{-\lambda} - e^{-2\lambda}}{\lambda - 2 + (\lambda + 2) e^{-\lambda}},$$

und hieraus ergiebt sich gemäss (11) sofort weiter:

$$(14) \qquad W = \gamma e^{\lambda} \frac{1 - 2 \lambda e^{-\lambda} - e^{-2\lambda}}{\lambda - 2 + (\lambda + 2) e^{-\lambda}}.$$

Um die Grösse Π zu berechnen, kann man, wenn die Grössen w und W einmal berechnet sind, die Gleichung (8) anwenden. Will man aber Π als Function von λ darstellen, so hat man in (8) für w und W die unter (13) und (14) gegebenen Ausdrücke zu setzen und erhält dann nach einigen Reductionen:

$$(15) \qquad \Pi = \frac{e^{-\lambda} [\lambda - 2 + (\lambda + 2) e^{-\lambda}] . [(1 - e^{-\lambda})^2 - \lambda^2 e^{-\lambda}]}{\gamma (1 - e^{-\lambda}) (1 - 2 \lambda e^{-\lambda} - e^{-2\lambda})^2}.$$

Zur Bestimmung der letzten Grösse ϑ ergiebt sich aus (7):

$$(16) \qquad \vartheta = \frac{27 \gamma}{8} \frac{W w (W + w + 2 \gamma)}{(W + \gamma)^2 (w + \gamma)^2},$$

und wenn man hierin für w und W ihre Werthe aus (13) und (14) einsetzt, so erhält man:

$$(17) \qquad \vartheta = \frac{27}{8} \frac{[\lambda - 2 + (\lambda + 2) e^{-\lambda}] (1 - 2 \lambda e^{-\lambda} - e^{-2\lambda})^2}{(1 - e^{-\lambda}) (\lambda - 1 + e^{-\lambda})^2 (1 - e^{-\lambda} - \lambda e^{-\lambda})^2}.$$

Durch die Gleichungen (13), (14), (15) und (17) ist erreicht, was beabsichtigt wurde, nämlich die vier Grössen w, W, Π und ϑ durch eine und dieselbe Grösse λ auszudrücken.

§. 4. Will man die gefundenen Ausdrücke in Reihen entwickeln, die nach Potenzen von λ fortschreiten, so stösst man auf ein eigenthümliches Verhalten. In fast allen Factoren, welche in den Zählern und Nennern vorkommen, heben sich die von λ unabhängigen und die mit niederen Potenzen von λ behafteten

Glieder auf, so dass alle Zähler und Nenner ziemlich hohe Potenzen von λ zu Factoren haben, die sich dann freilich in den Brüchen aufheben. Die einzelnen, die Factoren darstellenden Reihen lauten folgendermaassen:

$$1 - e^{-\lambda} = \lambda\left(1 - \frac{1}{2!}\lambda + \frac{1}{3!}\lambda^2 - \frac{1}{4!}\lambda^3 + \frac{1}{5!}\lambda^4 - \cdots\right)$$

$$\lambda - 1 + e^{-\lambda} = \lambda^2\left(\frac{1}{2!} - \frac{1}{3!}\lambda + \frac{1}{4!}\lambda^2 - \frac{1}{5!}\lambda^3 + \frac{1}{6!}\lambda^4 - \cdots\right)$$

$$1 - e^{-\lambda} - \lambda e^{-\lambda} = \lambda^2\left(\frac{1}{2!} - \frac{2}{3!}\lambda + \frac{3}{4!}\lambda^2 - \frac{4}{5!}\lambda^3 + \frac{5}{6!}\lambda^4 - \cdots\right)$$

$$\lambda - 2 + (\lambda + 2)e^{-\lambda} = \lambda^3\left(\frac{1}{3!} - \frac{2}{4!}\lambda + \frac{3}{5!}\lambda^2 - \frac{4}{6!}\lambda^3 + \frac{5}{7!}\lambda^4 - \cdots\right)$$

$$1 - 2\lambda e^{-\lambda} - e^{-2\lambda} = 2\lambda^3\left(\frac{1}{3!} - \frac{4}{4!}\lambda + \frac{11}{5!}\lambda^2 - \frac{26}{6!}\lambda^3 + \frac{57}{7!}\lambda^4 - \cdots\right)$$

$$(1 - e^{-\lambda})^2 - \lambda^2 e^{-\lambda} = \lambda^4\left(\frac{1}{2.3!} - \frac{2}{4!}\lambda + \frac{16}{3.5!}\lambda^2 - \frac{12}{6!}\lambda^3 + \frac{99}{4.7!}\lambda^4 - \cdots\right).$$

Wendet man diese Ausdrücke auf die Gleichungen (13) und (14) an und führt in diesen noch die angedeutete Division und Multiplication aus, so erhält man:

$$(18)\quad w = \gamma\left(2 - \lambda + \frac{3}{2.5}\lambda^2 - \frac{1}{3.5}\lambda^3 + \frac{17}{2^3.5^2.7}\lambda^4 - \frac{1}{3.5^2.7}\lambda^5 + \cdots\right)$$

$$(19)\quad W = \gamma\left(2 + \lambda + \frac{3}{2.5}\lambda^2 + \frac{1}{3.5}\lambda^3 + \frac{17}{2^3.5^2.7}\lambda^4 + \frac{1}{3.5^2.7}\lambda^5 + \cdots\right).$$

Man sieht hieraus, was sich auch anderweitig als nothwendig nachweisen lässt, dass die Glieder mit geraden Potenzen von λ in beiden Ausdrücken gleich und die Glieder mit ungeraden Potenzen gleich und den Vorzeichen nach entgegengesetzt sind. Man kann daher zwei neue Grössen M und N einführen, welche nur gerade Potenzen von λ enthalten, nämlich:

$$(20)\quad \begin{cases} M = \gamma\left(2 + \frac{3}{2.5}\lambda^2 + \frac{17}{2^3.5^2.7}\lambda^4 + \cdots\right) \\ N = \gamma\left(1 + \frac{1}{3.5}\lambda^2 + \frac{1}{3.5^2.7}\lambda^4 + \cdots\right) \end{cases}$$

und dann setzen:

$$(21)\quad w = M - N\lambda, \qquad (22)\quad W = M + N\lambda.$$

Aus den beiden letzten Gleichungen folgt:

$$(23)\quad W + w = 2M, \qquad (24)\quad Ww = M^2 - N^2\lambda^2,$$

woraus ersichtlich ist, dass die Summe und das Product aus den beiden Grössen W und w nur gerade Potenzen von λ enthalten. Da nun in den unter (8) und (16) gegebenen Ausdrücken von Π und ϑ die Grössen W und w nur in den Verbindungen zu Summe und Product vorkommen, so folgt daraus, dass auch die Grössen Π und ϑ nur gerade Potenzen von λ enthalten. Hierdurch ist bedingt, dass in der Nähe der kritischen Temperatur, wo λ sich dem Werthe Null nähert, die Grössen Π und ϑ sich wesentlich anders verhalten, als die Grössen W und w, worauf wir weiterhin noch zurückkommen werden.

§. 5. Die bisher entwickelten Gleichungen, welche die vier Grössen w, W, Π und ϑ als Functionen von λ darstellen, bestimmen natürlich dadurch indirect auch den Zusammenhang, in welchem jede der drei Grössen w, W und Π mit der Grösse ϑ steht; aber diese indirecte, durch eine dritte Grösse vermittelte Bestimmung genügt den Anforderungen nur unvollständig. Gewöhnlich betrachtet man bei Untersuchungen über den Verdampfungsprocess die Temperatur als das Gegebene und will aus ihr unmittelbar den Dampfdruck und die Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit herleiten. In diesem Sinne müssen wir daher unsere Bestimmungsart noch vervollständigen. Da in unseren bisherigen Entwickelungen die Temperatur nicht explicite vorkommt, sondern nur die noch unbestimmt gelassene Temperaturfunction ϑ, so ist vorläufig die Bestimmung an diese Temperaturfunction ϑ zu knüpfen, und wir müssen uns die Aufgabe stellen, es so einzurichten, dass sich aus dem Werthe von ϑ in möglichst einfacher Weise die entsprechenden Werthe von w, W und Π ergeben. Das habe ich dadurch zu erreichen gesucht, dass ich eine Tabelle berechnet habe, welche für die verschiedenen, um je ein Hundertstel fortschreitenden Werthe von ϑ die entsprechenden Werthe von λ angiebt. Aus dieser Tabelle kann man λ durch Interpolation für jeden beliebigen Werth von ϑ leicht bestimmen, und wenn λ bekannt ist, so kann man mit Hülfe der obigen Formeln w, W und Π direct berechnen.

Zur Berechnung der Tabelle habe ich zunächst λ durch eine Reihe dargestellt, welche nach Potenzen einer von ϑ abhängenden Grösse fortschreitet. Dazu schien mir am geeignetsten folgende Grösse:

$$x = \sqrt{1 - \vartheta}, \tag{25}$$

welche sich in gleicher Weise, wie λ, bei Annäherung an die kritische Temperatur dem Werthe Null nähert. Die betreffende Reihe lautet:

$$(26)\quad \lambda = 6x + 3{,}24\,x^3 + 2{,}880\,171\,6\,x^5 + 2{,}885\,628\,x^7 + \cdots$$

Bevor von der Anwendung dieser Reihe zur Rechnung die Rede ist, möge eine schon aus ihrer Form sich ergebende Folgerung eingeschaltet werden, welche sich an die am Schlusse des vorigen Paragraphen gemachte Bemerkung anschliesst. Wie man sieht, enthält die Reihe nur ungerade Potenzen von x, und daraus ergiebt sich sofort, dass diejenige Reihe, welche λ^2 darstellt, nur gerade Potenzen von x enthalten kann. Da ferner, wie oben besprochen, die Grösse Π bei der Entwickelung nach λ nur gerade Potenzen von λ enthält, so kann sie dem Vorigen nach bei der Entwickelung nach x nur gerade Potenzen von x enthalten, während die Reihen, welche die Grössen w und W darstellen, auch Glieder mit ungeraden Potenzen und darunter ein Glied erster Ordnung enthalten. Nun ergeben sich aus (25) für die Differentialcoëfficienten von x und x^2 nach ϑ folgende Ausdrücke:

$$(27)\qquad \frac{dx}{d\vartheta} = -\frac{1}{2\sqrt{1-\vartheta}};\quad \frac{d(x^2)}{d\vartheta} = -1,$$

welche sich in ihrem Verhalten bei der Annäherung an die kritische Temperatur, für welche $\vartheta = 1$ ist, dadurch wesentlich von einander unterscheiden, dass der erstere unendlich gross wird, während der letztere endlich bleibt. In eben dieser Weise müssen sich nach dem vorher Gesagten auch die nach ϑ genommenen Differentialcoëfficienten der Grösse w und W von dem Differentialcoëfficienten der Grösse Π unterscheiden. Es möge hier gleich hinzugefügt werden, dass dasselbe auch für die nach T genommenen Differentialcoëfficienten gilt, und es folgt daraus, dass bei der Annäherung an die kritische Temperatur die Volumina der Flüssigkeit und des Dampfes Aenderungen erleiden, welche im Verhältniss zur Temperaturänderung unendlich gross sind, während die Aenderung des Dampfdruckes im Verhältniss zur Temperaturänderung endlich bleibt. Auf diesen eigenthümlichen Unterschied hat schon van der Waals aufmerksam gemacht.

Mit Hülfe der obigen Reihe habe ich λ für diejenigen Werthe von ϑ und x berechnet, für welche jene Gliederzahl ausreicht,

um den gewünschten Grad von Genauigkeit zu erzielen. Für grössere Werthe von x, und somit kleinere Werthe von ϑ, bin ich auf die Gleichung (17) zurückgegangen, aus welcher sich für gegebene Werthe von λ die entsprechenden Werthe von ϑ berechnen lassen, und welche unter Anwendung eines Näherungsverfahrens auch umgekehrt dazu dienen kann, für gegebene Werthe von ϑ die entsprechenden Werthe von λ zu bestimmen.

Die in dieser Weise berechnete Tabelle, in welcher zur Erleichterung der Interpolation auch die Differenzen zwischen je zwei auf einander folgenden Zahlen hinzugefügt sind, folgt nachstehend. Wenn man aus dieser Tabelle den zu einem gegebenen Werthe von ϑ gehörenden Werth von λ entnommen hat, so kann man mit dessen Hülfe, wie schon gesagt, die entsprechenden Werthe von w, W und Π aus den obigen Gleichungen direct berechnen. Auch hat es, nachdem die Tabelle für λ einmal berechnet ist, keine Schwierigkeit weiter, für w, W und Π Tabellen von gleicher Art zu berechnen, welche für dieselbe Reihe von Werthen von ϑ die entsprechenden Werthe dieser Grössen angeben.

ϑ	λ	Δ	ϑ	λ	Δ	ϑ	λ	Δ
0	∞	—	0,39	8,4767	0,2260	0,70	4,0229	0,1009
0,05	67,4947	—	0,40	8,2507	0,2159	0,71	3,9220	0,1001
0,10	33,7185	3,0716	0,41	8,0348	0,2068	0,72	3,8219	0,0994
0,11	30,6469	2,5602	0,42	7,8280	0,1984	0,73	3,7225	0,0987
0,12	28,0867	2,1670	0,43	7,6296	0,1904	0,74	3,6238	0,0983
0,13	25,9197	1,8579	0,44	7,4392	0,1831	0,75	3,5255	0,0978
0,14	24,0618	1,6107	0,45	7,2561	0,1764	0,76	3,4277	0,0976
0,15	22,4511	1,4099	0,46	7,0797	0,1701	0,77	3,3301	0,0974
0,16	21,0412	1,2444	0,47	6,9096	0,1643	0,78	3,2327	0,0974
0,17	19,7968	1,1067	0,48	6,7453	0,1589	0,79	3,1353	0,0977
0,18	18,6901	0,9906	0,49	6,5864	0,1538	0,80	3,0376	0,0978
0,19	17,6995	0,8921	0,50	6,4326	0,1492	0,81	2,9398	0,0984
0,20	16,8074	0,8074	0,51	6,2834	0,1447	0,82	2,8414	0,0990
0,21	16,0000	0,7345	0,52	6,1387	0,1407	0,83	2,7424	0,0999
0,22	15,2655	0,6711	0,53	5,9980	0,1368	0,84	2,6425	0,1009
0,23	14,5944	0,6156	0,54	5,8612	0,1334	0,85	2,5416	0,1023
0,24	13,9788	0,5669	0,55	5,7278	0,1300	0,86	2,4393	0,1039
0,25	13,4119	0,5237	0,56	5,5978	0,1269	0,87	2,3354	0,1059
0,26	12,8882	0,4854	0,57	5,4709	0,1240	0,88	2,2295	0,1083
0,27	12,4028	0,4512	0,58	5,3469	0,1213	0,89	2,1212	0,1112
0,28	11,9516	0,4207	0,59	5,2256	0,1188	0,90	2,00995	0,11478
0,29	11,5309	0,3933	0,60	5,1068	0,1164	0,91	1,89517	0,11913
0,30	11,1376	0,3685	0,61	4,9904	0,1143	0,92	1,77604	0,12457
0,31	10,7691	0,3461	0,62	4,8761	0,1122	0,93	1,65147	0,13146
0,32	10,4230	0,3259	0,63	4,7639	0,1104	0,94	1,52001	0,14045
0,33	10,0971	0,3075	0,64	4,6535	0,1087	0,95	1,37956	0,15268
0,34	9,7896	0,2907	0,65	4,5448	0,1071	0,96	1,22688	0,17035
0,35	9,4989	0,2754	0,66	4,4377	0,1056	0,97	1,05653	0,19867
0,36	9,2235	0,2614	0,67	4,3321	0,1042	0,98	0,85786	0,25459
0,37	8,9621	0,2486	0,68	4,2279	0,1031	0,99	0,60327	0,60327
0,38	8,7135	0,2368	0,69	4,1248	0,1019	1	0	
0,39	8,4767		0,70	4,0229				

Bonn, August 1881.

II. Aufsatz[1]).

(Wiedemann's Ann. 14, S. 692 bis 704, 1881.)

§. 1. In dem ersten auf den oben bezeichneten Gegenstand bezüglichen Aufsatze habe ich zur Bestimmung des Druckes eines Gases als Function von Temperatur und Volumen folgende Gleichung gebildet, welche eine Verallgemeinerung der früher von mir für Kohlensäure angewandten Gleichung ist:

$$(1) \qquad \frac{p}{RT} = \frac{1}{v - \alpha} - \frac{27(\alpha + \beta)}{8\vartheta(v + \beta)^2}.$$

Hierin bedeutet p den Druck, v das Volumen und T die absolute Temperatur, nämlich die Summe $273 + t$, wenn t die vom gewöhnlichen Nullpuncte an gezählte Temperatur darstellt. Ferner ist R die in dem gewöhnlichen Ausdrucke des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes schon vorkommende Constante, und α und β stellen zwei andere Constante dar, deren Summe weiterhin mit γ bezeichnet ist. ϑ bedeutet eine Temperaturfunction, welche für $T = 0$ den Werth 0 und für die kritische Temperatur den Werth 1 hat, im Uebrigen aber vorläufig unbestimmt zu lassen ist.

Es versteht sich von selbst, dass wir dieser Gleichung auch eine einfachere Form geben können, wenn wir die Temperaturfunction mit den in dem Gliede vorkommenden constanten Factoren in Ein Zeichen vereinigen. Setzen wir nämlich:

$$(2) \qquad \Theta = \frac{8\vartheta}{27(\alpha + \beta)} = \frac{8\vartheta}{27\gamma},$$

so geht die Gleichung über in:

$$(3) \qquad \frac{p}{RT} = \frac{1}{v - \alpha} - \frac{1}{\Theta(v + \beta)^2}.$$

Die Beziehung zwischen der in dieser Gleichung vorkommenden Temperaturfunction Θ und der oben angewandten Temperaturfunction ϑ wird besonders klar, wenn man beachtet, dass derjenige Werth, welchen Θ für die kritische Temperatur annimmt, und welcher mit Θ_c bezeichnet werden möge, dadurch zu bestimmen ist, dass man in der Gleichung (2) für ϑ den Werth 1 setzt. Daraus ergiebt sich nämlich:

[1]) Siehe den ersten Aufsatz oben, S. 215.

(4) $$\Theta_c = \frac{8}{27\gamma},$$

und infolge dessen kann man schreiben:

(5) $$\vartheta = \frac{\Theta}{\Theta_c}.$$

Bei der Anwendung der Gleichung (1) auf den gesättigten Dampf wurde der Druck des gesättigten Dampfes mit P und der Bruch P/RT mit Π bezeichnet. Die Volumina des gesättigten Dampfes und der unter demselben Drucke stehenden Flüssigkeit wurden nach der sonst üblichen Weise mit s und σ bezeichnet, aber für die Differenzen $s - \alpha$ und $\sigma - \alpha$ noch die vereinfachten Zeichen W und w eingeführt. Um die Grössen Π, W, w in ihrer Abhängigkeit von ϑ zu bestimmen, wurden zunächst alle vier Grössen als Functionen der Grösse $\lambda = log(W/w)$ ausgedrückt, und dann wurde zur Erleichterung der weiteren Rechnungen eine Tabelle hinzugefügt, aus welcher man für jeden Werth von ϑ den entsprechenden Werth von λ entnehmen kann. Ich sagte dabei, dass es nach der Berechnung der Tabelle für λ keine Schwierigkeit weiter habe, auch für Π, W und w eine ähnliche Tabelle zu berechnen, und diese erlaube ich mir nachstehend mitzutheilen.

Vorher ist jedoch noch eine Bemerkung zu machen. Die Werthe, welche die Grössen Π, W und w bei der kritischen Temperatur, bei der $\lambda = 0$ ist, annehmen, und welche mit Π_c, W_c und w_c bezeichnet werden mögen, ergeben sich aus den oben erwähnten, in §. 3 meines vorigen Aufsatzes enthaltenen Ausdrücken, wenn man noch die in §. 4 enthaltenen Reihen berücksichtigt, folgendermaassen:

(6) $$\Pi_c = \frac{1}{8\gamma}; \quad W_c = 2\gamma; \quad w_c = 2\gamma.$$

$\vartheta = \frac{\Theta}{\Theta_c}$	$\frac{\Pi}{\Pi_c}$	Δ	$\frac{W}{W_c}$	Δ	$\frac{w}{w_c}$	Δ
0,20	0,0000059	67	672780	355440	0,033767	1947
0,21	0,0000126	123	317340	156660	0,035714	1978
0,22	0,0000249	213	160680	74175	0,037692	2008
0,23	0,0000462	352	86505	37365	0,039700	2040
0,24	0,0000814	553	49140	19877	0,041740	2072
0,25	0,0001367	834	29263	11097	0,043812	2106
0,26	0,0002201	1215	18166	6464	0,045918	2141
0,27	0,0003416	1715	11702	3912,3	0,048059	2176
0,28	0,0005131	2352	7789,7	2449,8	0,050235	2213
0,29	0,0007483	3144	5339,9	1581,6	0,052448	2253
0,30	0,0010627	4111	3758,3	1049,7	0,054701	2290
0,31	0,0014738	5264	2708,6	714,0	0,056991	2330
0,32	0,0020002	6619	1994,6	497,2	0,059321	2374
0,33	0,0026621	8187	1497,4	353,2	0,061695	2418
0,34	0,0034808	9972	1144,2	255,79	0,064113	2462
0,35	0,0044780	11983	888,41	188,44	0,066575	2508
0,36	0,0056763	14224	699,97	141,07	0,069083	2555
0,37	0,0070987	16693	558,90	107,17	0,071638	2607
0,38	0,0087680	19380	451,73	82,49	0,074245	2658
0,39	0,010706	2230	369,24	64,30	0,076903	2709
0,40	0,012936	2543	304,94	50,69	0,079612	2767
0,41	0,015479	2877	254,25	40,41	0,082379	2822
0,42	0,018356	3233	213,84	32,54	0,085201	2883
0,43	0,021589	3604	181,30	26,43	0,088084	2944
0,44	0,025193	3994	154,87	21,65	0,091028	3009
0,45	0,029187	4402	133,22	17,88	0,094037	3075
0,46	0,033589	4824	115,34	14,89	0,097112	3148
0,47	0,038413	5267	100,45	12,497	0,10026	321
0,48	0,043680	5718	87,953	10,532	0,10347	329
0,49	0,049398	6179	77,421	8,945	0,10676	337
0,50	0,055577	6655	68,476	7,640	0,11013	345
0,51	0,062232	7140	60,836	6,561	0,11358	354
0,52	0,069372	7632	54,275	5,663	0,11712	362
0,53	0,077004	8135	48,612	4,914	0,12074	371
0,54	0,085139	8644	43,698	4,284	0,12445	381
0,55	0,093783	9157	39,414	3,750	0,12826	391
0,56	0,10294		35,664		0,13217	

$\vartheta = \frac{\Theta}{\Theta_c}$	$\frac{\Pi}{\Pi_c}$	Δ	$\frac{W}{W_c}$	Δ	$\frac{w}{w_c}$	Δ
0,56	0,10294	967	35,664	3,295	0,13217	402
0,57	0,11261	1020	32,369	2,909	0,13619	412
0,58	0,12281	1072	29,460	2,576	0,14031	425
0,59	0,13353	1125	26,884	2,289	0,14456	437
0,60	0,14478	1179	24,595	2,046	0,14893	447
0,61	0,15657	1230	22,549	1,829	0,15340	463
0,62	0,16887	1284	20,720	1,642	0,15803	476
0,63	0,18171	1337	19,078	1,478	0,16279	491
0,64	0,19508	1391	17,700	1,335	0,16770	507
0,65	0,20899	1444	16,265	1,209	0,17277	524
0,66	0,22343	1494	15,056	1,098	0,17801	540
0,67	0,23837	1548	13,958	998	0,18341	560
0,68	0,25385	1600	12,960	911	0,18901	578
0,69	0,26985	1652	12,049	832	0,19479	600
0,70	0,28637	1703	11,217	763	0,20079	623
0,71	0,30340	1754	10,454	7007	0,20702	645
0,72	0,32094	1806	9,7533	6447	0,21347	672
0,73	0,33900	1855	9,1086	5946	0,22019	698
0,74	0,35755	1906	8,5140	5494	0,22717	728
0,75	0,37661	1956	7,9646	5085	0,23445	759
0,76	0,39617	2004	7,4561	4717	0,24204	793
0,77	0,41621	2051	6,9844	4377	0,24997	830
0,78	0,43672	2100	6,5467	4078	0,25827	870
0,79	0,45772	2147	6,1389	3801	0,26697	915
0,80	0,47919	2196	5,7588	3554	0,27612	961
0,81	0,50115	2242	5,4034	3323	0,28573	1014
0,82	0,52357	2285	5,0711	3115	0,29587	1072
0,83	0,54642	2333	4,7596	2927	0,30659	1138
0,84	0,56975	2377	4,4669	2755	0,31797	1207
0,85	0,59352	2422	4,1914	2597	0,33004	1289
0,86	0,61774	2463	3,9317	2452	0,34293	1382
0,87	0,64237	2508	3,6865	2324	0,35675	1485
0,88	0,66745	2552	3,4541	2208	0,37160	1604
0,89	0,69297	2592	3,2333	2102	0,38764	1744
0,90	0,71889	2634	3,0231	2005	0,40508	1914
0,91	0,74523	2677	2,8226	1926	0,42422	2106
0,92	0,77200		2,6300		0,44528	

$\vartheta = \frac{\Theta}{\Theta_c}$	$\frac{\Pi}{\Pi_c}$	Δ	$\frac{W}{W_c}$	Δ	$\frac{w}{w_c}$	Δ
0,92	0,77200		2,6300		0,44528	
		2713		1850		2360
0,93	0,79913		2,4450		0,46888	
		2755		1793		2664
0,94	0,82668		2,2657		0,49552	
		2793		1751		3066
0,95	0,85461		2,0906		0,52618	
		2833		1730		3607
0,96	0,88294		1,9176		0,56225	
		2870		1740		4394
0,97	0,91164		1,7436		0,60619	
		2909		1801		5684
0,98	0,94073		1,5635		0,66303	
		2945		2008		8239
0,99	0,97018		1,3627		0,74542	
		2982		3627		25458
1	1		1		1	

Diese drei Werthe kann man daher, ebenso wie den Werth Θ_c, als direct durch die Constante γ bestimmt betrachten, und demgemäss folgende Brüche bilden:

$$\frac{\Pi}{\Pi_c}, \quad \frac{W}{W_c} \quad \text{und} \quad \frac{w}{w_c}.$$

Diese Brüche sind es, deren Werthe in vorstehender Tabelle neben den dazu gehörigen, stufenweise steigenden Werthen des mit ϑ bezeichneten Bruches Θ/Θ_c angeführt sind.

§. 2. In der vorstehenden Tabelle ist eine für alle Stoffe gleichmässig geltende Beziehung der Grössen Π, W und w zu einer noch unbestimmt gelassenen Temperaturfunction Θ dargestellt. Wie sich nun die Beziehung zwischen jenen Grössen und der *Temperatur selbst* gestaltet, ob und in welchem Grade auch sie für verschiedene Stoffe übereinstimmt[1]), das hängt von

---

[1]) Zwei ältere über diese Beziehung aufgestellte Sätze habe ich schon vor langer Zeit besprochen (Pogg. Ann. **82**, 273, 1851, und Abhandlungensammlung **1**, 119, 1864). Nennt man nämlich die Temperaturen, welche bei verschiedenen Flüssigkeiten zu gleichen Dampfspannungen gehören, *entsprechende* Temperaturen, so sind nach Dalton *die Differenzen zwischen entsprechenden Temperaturen gleich.* Groshans dagegen hat eine Gleichung aufgestellt (Pogg. Ann. **78**, 112, 1849), welche unter der Voraussetzung, dass die Temperaturen von — 273° C. an gezählt werden, aussagt, dass für irgend zwei Flüssigkeiten *alle entsprechenden Temperaturen proportional seien.* Von diesen beiden Sätzen weicht der zweite zwar nicht so weit von der Erfahrung ab, wie der erste, aber doch immer noch zu weit, um ihm die Bedeutung eines wirklichen physikalischen Gesetzes zugestehen zu können.

dem Verhalten jener Temperaturfunction ab. Ich ging in meiner Untersuchung ursprünglich von der Voraussetzung aus, dass man die Temperaturfunction durch einen Ausdruck darstellen könne, welcher nur Eine von der Natur des Stoffes abhängige Constante enthalte, fand aber bei näherer Betrachtung, dass man in so einfacher Weise doch nicht zu einer genügenden Uebereinstimmung mit der Erfahrung gelangen kann. Nach vielfachen Vergleichungen ergab sich mir als geeignetste Form einer Gleichung zur Bestimmung des von uns mit ϑ bezeichneten Bruches Θ/Θ_c die folgende:

$$\frac{\Theta}{\Theta_c} = \frac{a}{T^n} - b, \tag{7}$$

worin a, b und n Constante sind, die für verschiedene Stoffe verschiedene Werthe haben.

Es handelt sich nun darum, diese Constanten für einzelne Stoffe zu bestimmen.

Was zunächst die Kohlensäure anbetrifft, so habe ich in der für sie speciell aufgestellten Formel [1]) der Temperaturfunction Θ eine sehr einfache Form gegeben, nämlich die, welche man aus der Gleichung (7) erhält, wenn man in ihr $b = 0$ und $n = 2$ setzt, wodurch sie übergeht in:

$$\frac{\Theta_c}{\Theta} = \frac{a}{T^2},$$

wofür man auch schreiben kann:

$$\Theta = T^2 \text{ Const.}$$

Indessen habe ich schon bei der Veröffentlichung jener Formel hinzugefügt, dass ich versucht hätte, gewisse zwischen ihr und den Beobachtungen von Andrews noch bestehende Differenzen durch Anwendung einer complicirteren Temperaturfunction auszugleichen, dass ich davon aber wegen der Unsicherheit der betreffenden Beobachtungsresultate wieder Abstand genommen hätte.

Dasselbe, was ich damals von den vorhandenen Beobachtungsresultaten sagte, gilt auch jetzt noch. Insbesondere ist zu bemerken, dass die Andrews'schen Beobachtungen sich nur auf Temperaturen über 0° beziehen, während die Formel auch unter 0° bis zu dem bei — 57° liegenden Gefrierpuncte der Kohlensäure gültig bleiben muss, und daher zur Bestimmung ihrer Con-

---

[1]) Wiedemann's Ann. 9, 337, 1880; vergl. oben Abhandl. IV, S. 184.

stanten auch Beobachtungswerthe von ähnlichem Temperaturumfange erfordert. Nun besitzen wir zwar eine von Regnault veröffentlichte Spannungsreihe des gesättigten Kohlensäuredampfes [1]), welche sich, wenn auch nicht bis — 57°, so doch bis — 25° erstreckt, aber bei den Versuchen, mittelst deren Regnault diese Zahlen gefunden hat, scheinen erhebliche Fehlerquellen obgewaltet zu haben. Die von Regnault für Temperaturen über 0° angeführten Spannungen weichen von den von Andrews beobachteten [2]) beträchtlich ab, und ganz besonders auffällig ist es, dass Regnault bis zu Temperaturen über 42° die Spannungen des gesättigten Kohlensäuredampfes beobachtet haben will, während es jetzt nach den Versuchen von Andrews feststeht, dass es schon von 31° an gar keinen gesättigten Kohlensäuredampf mehr giebt, weil keine Condensation mehr stattfindet.

Unter diesen Umständen halte ich es für gerathen, für Kohlensäure vorläufig die oben erwähnte, von mir aufgestellte Formel als eine angenähert richtige beizubehalten, und die genauere Bestimmung der Constanten erst dann vorzunehmen, wenn auch für Temperaturen unter 0° bis zum Gefrierpuncte der Kohlensäure zuverlässige Beobachtungsdata vorliegen.

§. 3. Ein Stoff, welcher zur Vergleichung der theoretisch bestimmten Dampfspannungen mit den beobachteten besonders geeignet ist, ist der Aether. Für diesen besitzen wir die von Regnault bestimmte Spannungsreihe [3]), welche von — 20° bis 120° reicht, und deren Zuverlässigkeit wohl nicht bezweifelt werden darf, und eine Spannungsreihe von Sajotschewsky [4]), welche von 100° bis zu der kritischen Temperatur 190° reicht.

Von diesen beobachteten Spannungen habe ich drei zur Bestimmung der in (7) vorkommenden Constanten angewandt und folgende Zahlen gefunden:

$$a = 2665; \quad b = 0{,}76786; \quad n = 1{,}19233.$$

Unter Anwendung dieser Zahlen kann man aus (7) für jeden Werth von T den entsprechenden Werth von Θ/Θ_c berechnen und dann den dazugehörigen Werth des Bruches Π/Π_c aus der Tabelle entnehmen. Aus diesem Bruche, welcher sich auch so

---

1) Regnault, Relation des expér. etc. 2, 625, 1862.
2) Andrews, Proc. of the Roy. Soc. 23, 516, 1875.
3) Regnault, Relation des expér. 2, 393.
4) Sajotschewsky, Beibl. 3, 741, 1879.

schreiben lässt: $P\,T_c/P_c\,T$, ergiebt sich, da P_c und T_c bekannt sind, sofort der Werth von P. Auf diese Weise habe ich für eine in Absätzen von je 20° fortschreitende Reihe von Temperaturen die Spannungen berechnet und nachfolgend unter der Bezeichnung $P_{ber.}$ zusammengestellt. Zur Vergleichung habe ich unter $P_{beob.}$ die beobachteten Werthe hinzugefügt, und zwar unter 100° die von Regnault beobachteten, über 120° die von Sajotschewsky beobachteten und für 100° und 120° die aus den Angaben beider Beobachter genommenen Mittelwerthe.

t	− 20°	0°	20°	40°	60°	80°
$P_{ber.}$	0,0881	0,2427	0,572	1,195	2,265	3,978
$P_{beob.}$	0,0907	0,2426	0,569	1,193	2,270	3,977
Δ	− 0,0026	+ 0,0001	+ 0,003	+ 0,002	− 0,005	+ 0,001

t	100°	120°	140°	160°	180°	190°
$P_{ber.}$	6,557	10,27	15,41	22,33	31,41	36,90
$P_{beob.}$	6,549	10,28	15,42	22,34	31,90	36,90
Δ	+ 0,008	− 0,01	− 0,01	− 0,01	− 0,49	0

Man sieht, dass die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Spannungen meistens eine fast vollkommene ist. Nur bei 180° kommt eine Differenz von unzulässiger Grösse vor, welche im Vergleiche mit den übrigen Differenzen sehr auffällig ist. Diese ist aber unzweifelhaft vorzugsweise durch eine Ungenauigkeit des Beobachtungswerthes verursacht, was am deutlichsten daraus hervorgeht, dass Sajotschewsky selbst mittelst einer aus den übrigen Beobachtungswerthen abgeleiteten empirischen Formel die Spannung bei 180° zu 31,56 statt 31,90 bestimmt hat, wodurch sich die Differenz mit dem aus unserer Tabelle abgeleiteten Werthe von 0,49 auf 0,15 reducirt.

Ebenso wie die Werthe von Π/Π_c ergeben sich aus unserer Tabelle auch die Werthe von W/W_c und w/w_c.

Um aus diesen Brüchen die Werthe von W und w abzuleiten, muss man W_c und w_c und somit, gemäss (6), die Con-

stante γ kennen, zu deren Bestimmung wiederum die Constante R erforderlich ist. Die letztere erhält man auf folgende Weise. Die Grösse R ist ihrer Bedeutung nach dem specifischen Gewichte, welches die Stoffe im vollkommenen Gaszustande haben, umgekehrt proportional. Nun ist für atmosphärische Luft der Werth von R bekannt[1]), nämlich 29,27, und daraus folgt für Aether, wenn d das auf atmosphärische Luft bezogene specifische Gewicht des Aetherdampfes im Zustande eines vollkommenen Gases bedeutet:

$$R = \frac{29{,}27}{d}. \tag{8}$$

Es fragt sich nun, welches specifische Gewicht man dem Aetherdampfe im vollkommenen Gaszustande zuzuschreiben hat. Als solches kann man, wie ich glaube, dasjenige annehmen, welches man erhält, wenn man nach der für Aether geltenden chemischen Formel $C_4H_{10}O$ voraussetzt, dass 1 Vol. Sauerstoff und 10 Vol. Wasserstoff mit der entsprechenden Menge Kohlenstoff 2 Vol. Aetherdampf geben, nämlich das specifische Gewicht 2,5604. Unter Anwendung dieser Zahl für d ergiebt sich aus der vorigen Gleichung:

$$R = 11{,}4318.$$

Dieser Werth bezieht sich auf ein *Kilogramm* des betrachteten Stoffes, also im vorliegenden Falle des Aethers, und es gilt in ihm als Volumeneinheit ein *Cubikmeter* und als Druckeinheit *der Druck, welchen ein über die Fläche von einem Quadratmeter verbreitetes Gewicht von einem Kilogramm ausübt.* Diese Einheiten wollen wir auch bei der Bestimmung der anderen Constanten und der Grössen s und σ beibehalten.

Um γ zu bestimmen, können wir, gemäss (6), setzen:

$$\gamma = \frac{1}{8\,\Pi_c} = \frac{R\,T_c}{8\,P_c}, \tag{9}$$

und hieraus ergiebt sich, wenn wir unter Anwendung der von Sajotschewsky für die kritische Temperatur und den kritischen Druck gefundenen Werthe setzen: $T_c = 273 + 190 = 463$ und $P_c = 36{,}9\,.\,10\,333$, und für R den vorher bestimmten Werth anwenden:

$$\gamma = 0{,}001\,735\,2.$$

[1]) Siehe Clausius, Mechanische Wärmetheorie 1, 55.

Wenn man nun mit Hülfe des durch 2γ dargestellten Werthes von W_c und w_c aus den oben erwähnten Brüchen W/W_c und w/w_c die Grössen W und w gewonnen hat, und von ihnen zu den mit s und σ bezeichneten Volumen des dampfförmigen und flüssigen Aethers gelangen will, so muss man dazu noch die Constante α kennen, da $s = W + \alpha$ und $\sigma = w + \alpha$ ist. Zur Bestimmung von α wendet man am besten irgend ein beobachtetes Flüssigkeitsvolumen an, von welchem man den für dieselbe Temperatur berechneten Werth von w abzuziehen hat. Für 0° hat der flüssige Aether nach Kopp das specifische Gewicht 0,736 58, woraus man, wenn man noch berücksichtigt, dass das Volumen σ sich nicht auf den Druck von 1 Atm., sondern auf den Druck von 0,2426 Atm. bezieht, erhält $\sigma = 0{,}001\,357\,8$. Ebenso erhält man für 20° nach Kopp $\sigma = 0{,}001\,400\,1$. Wenn man mit Hülfe dieser Grössen α bestimmt und aus beiden nahe übereinstimmenden Werthen das Mittel nimmt, so findet man

$$\alpha = 0{,}001\,087\,6.$$

Es möge hier gleich noch hinzugefügt werden, dass sich nach der Bestimmung von γ und α sofort auch der Werth von β ergiebt, da $\beta = \gamma - \alpha$ ist. Es kommt nämlich:

$$\beta = 0{,}000\,647\,6.$$

Unter Anwendung der gefundenen Werthe der Constanten können wir nun aus den Brüchen W/W_c und w/w_c die Grössen s und σ berechnen, und erhalten für die oben betrachtete Reihe von Temperaturen folgende Werthe.

t	— 20°	0°	20°	40°	60°	80°
s	3,182	1,238	0,5562	0,2793	0,1524	0,08883
σ	0,001318	0,001356	0,001402	0,001455	0,001520	0,001600

t	100°	120°	140°	160°	180°	190°
s	0,05417	0,03408	0,02175	0,01373	0,008016	0,004558
σ	0,001702	0,001837	0,002030	0,002335	0,002982	0,004558

Schliesslich möge hier noch die Form, welche die allgemeine Gleichung (3) nach der Bestimmung von Θ annimmt, hinzugefügt werden. Gemäss (7) und (4) hat man zu setzen:

$$\frac{1}{\Theta} = \frac{1}{\Theta_c}(a\,T^{-n} - b) = \frac{27\,\gamma}{8}(a\,T^{-n} - b).$$

Hierfür kann man unter Einführung neuer Constanten kürzer schreiben:

$$\frac{1}{\Theta} = A\,T^{-n} - B \tag{10}$$

und dadurch geht (3) über in

$$\frac{p}{R\,T} = \frac{1}{v-\alpha} - \frac{A\,T^{-n} - B}{(v+\beta)^2}. \tag{11}$$

Die für Aether geltenden Werthe der Constanten A und B ergeben sich aus den oben für a, b und γ angeführten Werthen folgendermaassen:

$$A = 15{,}607; \quad B = 0{,}0044968\ [1]).$$

§. 4. Die Stoffe, bei denen man die Beobachtung der Dampfspannungen noch nicht bis zur kritischen Temperatur hat ausdehnen können, bieten für die Bestimmung der in der Gleichung (7) vorkommenden Constanten a, b und n Schwierigkeiten dar, die um so grösser sind, je weiter die höchste Beobachtungstemperatur noch von der kritischen Temperatur entfernt ist. Ist nämlich dieser Temperaturabstand sehr gross, so können Aenderungen der Constanten, welche in dem Temperaturintervall, für welches Beobachtungen vorliegen, nur geringe Unterschiede der berechneten Dampfspannungen verursachen, doch für die berechnete kritische Temperatur und den ihr entsprechenden Druck einen beträchtlichen Unterschied zur Folge haben.

Zu diesen Stoffen gehört das *Wasser*. Ich habe versucht, aus den Regnault'schen Spannungsbeobachtungen, welche bis etwas über 220° reichen, die wahrscheinlichsten Werthe der Constanten abzuleiten, und bin nach vielfachen Vergleichungen zu folgenden Zahlen gelangt:

$$a = 5210; \quad b = 0{,}85; \quad n = 1{,}24.$$

---

[1]) Im Handexemplar findet sich hierzu noch folgende Bemerkung des Verfassers: Siehe über die Dichte des Aether- und Wasserdampfes Perot, Ann. de Chim. Febr. 1888, T. XIII, p. 145 — 190.

Mit Hülfe dieser Zahlen und unter der Voraussetzung, dass für die Temperatur von 100° die Dampfspannung eine Atmosphäre beträgt, habe ich, wie beim Aether, für eine in Absätzen von je 20° fortschreitende Reihe von Temperaturen die Dampfspannungen aus unserer Tabelle abgeleitet und die nachstehenden Werthe gefunden. Soweit die Beobachtungswerthe reichen, habe ich auch sie zur Vergleichung hinzugefügt, und zwar habe ich dazu diejenigen Werthe gewählt, welche Regnault direct aus den von ihm construirten Curven entnommen hat, und welche er als das unmittelbarste Ergebniss seiner Beobachtungen betrachtet. Wo er zwei aus verschiedenen Curven erhaltene Werthe anführt, habe ich deren Mittel genommen. Unter den beobachteten Spannungen stehen die Differenzen mit den berechneten Spannungen. Ausserdem habe ich in dieser Tabelle auch gleich die berechneten Werthe von *s* angeführt, von denen weiter unten die Rede sein wird.

t	0°	20°	40°	60°	80°	100°
$p_{ber.}$	0,00574	0,02248	0,07183	0,1956	0,4665	1
$p_{beob.}$	0,00605	0,02288	0,07225	0,1958	0,4666	1
Δ	0,00031	0,00040	0,00042	0,0002	0,0001	0
s	216,6	59,30	19,81	7,725	3,422	1,677

t	120°	140°	160°	180°	200°	220°
$p_{ber.}$	1,962	3,571	6,106	9,907	15,37	22,97
$p_{beob.}$	1,960	3,569	6,118	9,922	15,35	22,88
Δ	— 0,002	— 0,002	0,012	0,015	— 0,02	— 0,09
s	0,8927	0,5085	0,3060	0,1924	0,1253	0,08371

t	240°	260°	280°	300°	320°	332,32°
$p_{ber.}$	33,23	46,73	64,15	86,27	113,9	134,1
s	0,05700	0,03912	0,02680	0,01796	0,01111	0,005892

Die Zusammenstellung der berechneten und beobachteten Spannungen zeigt in dem ganzen Temperaturintervall von 0° bis 220° eine sehr befriedigende Uebereinstimmung, und danach darf man es wohl als wahrscheinlich annehmen, dass auch die für die höheren Temperaturen berechneten Spannungswerthe, sowie die berechnete kritische Temperatur 332,32° und der ihr entsprechende Druck von 134 Atmosphären nicht zu weit von der Wahrheit abweichen.

Was nun die übrigen in den Formeln vorkommenden Constanten anbetrifft, so erhält man für R, gemäss der Gleichung (8), wenn man darin für d den Werth 0,6221 setzt, welcher aus den für die specifischen Gewichte von Wasserstoff und Sauerstoff von Regnault gefundenen Werthen hervorgeht:

$$R = 47{,}05.$$

Daraus ergiebt sich weiter, gemäss (9), wenn man für T_c und P_c die oben gefundenen Werthe anwendet:

$$\gamma = 0{,}002\,569.$$

Um α zu bestimmen, muss man von einem beobachteten Volumen des flüssigen Wassers den für dieselbe Temperatur berechneten Werth von w abziehen. Nun zeigt aber das flüssige Wasser, wenn man es von 0° an erwärmt, die bekannte eigenthümliche Erscheinung, dass es sich anfangs zusammenzieht und erst über 4° ausdehnt, und dass auch dann noch, innerhalb eines beträchtlichen Temperaturintervalls, der Ausdehnungscoëfficient viel veränderlicher ist, als bei anderen Flüssigkeiten. Diese Erscheinung, welche unzweifelhaft mit denjenigen Molecularkräften zusammenhängt, die beim Gefrieren des Wassers als Krystallisationskräfte wirken, wird durch unsere zur Bestimmung von w dienende Gleichung nicht mit ausgedrückt, weil bei ihrer Aufstellung diese Art von Kräften nicht mit berücksichtigt ist. Hierdurch entsteht nun für die Bestimmung von α eine Unsicherheit, indem man je nach der Temperatur, auf welche das zur Bestimmung angewandte Wasservolumen sich bezieht, verschiedene Werthe von α erhält. Wendet man das bei 20° beobachtete Wasservolumen an, so kommt:

$$\alpha = 0{,}000\,754,$$

und wenn man diese Zahl von der oben für γ angeführten Zahl abzieht, so erhält man:

$$\beta = 0{,}001\,815.$$

Auf die berechneten Werthe des Dampfvolumens s hat die in Bezug auf die Constante α stattfindende Unsicherheit nur einen sehr geringen Einfluss, da die ganze Grösse von α gegen das Dampfvolumen bei allen Temperaturen, die der kritischen Temperatur nicht zu nahe liegen, sehr klein ist. Die für die oben betrachtete Reihe von Temperaturen berechneten Werthe von s sind, wie schon erwähnt, der letzten Tabelle mit angefügt. Sie stellen das Volumen eines Kilogramm Dampf in Cubikmetern dar.

Giebt man endlich noch der den Druck p bestimmenden Gleichung die unter (11) angeführte Form:

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v - \alpha} - \frac{AT^{-n} - B}{(v + \beta)^2},$$

so haben die hierin vorkommenden Constanten A und B für Wasser folgende Werthe:

$$A = 45{,}17; \quad B = 0{,}00737.$$

Abhandlung VII.

Ueber die Dimensionen und die gegenseitigen Abstände der Molecüle.

Antwort auf einen Brief des Herrn Jules Bourdin. (Nach dem deutschen Manuscript des in La Lumière Electrique Nr. 32, p. 241—244, 1885 erschienenen Aufsatzes.)

Mein Herr und sehr geehrter College!

Sie haben mir die Ehre erwiesen, in Ihrem Namen und im Namen einer Gruppe von Electrikern an mich einen Brief zu richten [1]), welcher sich auf einen von mir gehaltenen Vortrag bezieht [2]), und welchen ich mit dem grössten Interesse gelesen habe. Die darin enthaltenen sinnreichen Betrachtungen umfassen ein sehr weites Gebiet, und es würde daher in einer nothwendiger Weise kurz gehaltenen Antwort nicht möglich sein, sie alle mit der wünschenswerthen Vollständigkeit zu besprechen. Gestatten Sie mir daher, meine Antwort auf die Frage zu beschränken, auf welche Sie das Hauptgewicht zu legen scheinen, nämlich auf die Frage, ob es nothwendig ist, ausser der ponderablen Masse noch einen anderen feineren Stoff als existirend anzunehmen.

Ich habe in meinem Vortrage gesagt, die sehr kleinen Schwingungen, welche das Licht und die strahlende Wärme bilden, könnten nicht vermittelst der Luft oder sonst eines Gases fortgepflanzt werden, indem die Gase, welche aus ponderablen Atomen bestehen, eine zu grobe Massenvertheilung hätten. Die

---

[1]) La Lumière Électrique du 30. Mai 1885, Nr. 22, p. 419.

[2]) Gemeint ist die bekannte Rectoratsrede „Ueber den Zusammenhang zwischen den grossen Agentien der Natur". Bonn 1885. D. H.

Richtigkeit dieses Ausspruches bestreiten Sie, indem Sie sagen: „nous n'admettons pas l'accusation de grossièreté et de manque de subtilité portée par Huygens contre la matière ponderable, nous la croyons capable de se prêter d'elle-même à la propagation des vibrations lumineuses, caloriques ou électriques, aussi facilement et mieux même, quand il s'agit de certains corps, qu'elle ne se prête à la propagation sonore."

Um zwischen diesen beiden verschiedenen Ansichten entscheiden zu können, muss man Anhaltspuncte zur Beurtheilung der Grösse der Atome und ihrer Entfernung von einander haben. Sie sagen darüber: „Nul jusqu'à présent n'a osé mesurer ni un atome ni une distance atomique." Wenn Sie das Wort „mesurer" im ganz strengen Sinne als eine durch directe Beobachtung ausgeführte Bestimmung, oder als eine vollkommen genaue und zuverlässige Bestimmung der betreffenden Grössen verstehen wollen, so muss ich diesen Satz allerdings als richtig zugestehen. Aber eine *angenäherte* Bestimmung jener Grössen lässt sich durch Schlussfolgerungen verschiedener Art ausführen. Eine von Athanase Dupré angewandte Bestimmungsweise wurde in Nr. 23 dieses Journals von Herrn Decharme[1]) zur Sprache gebracht. Ich will mir hier erlauben, Ihre Aufmerksamkeit auf eine von mehreren anderen Autoren angewandte Schlussweise zu lenken, welche, wie es mir scheint, noch bestimmtere Resultate giebt.

Sie beruht auf der kinetischen Gastheorie. Diese Theorie nimmt an, dass jedes Gasmolecül sich so lange geradlinig bewegt, bis es mit einem anderen Molecül zusammentrifft, und dadurch gezwungen wird, seine Bewegungsrichtung zu ändern. Die gegenseitige Einwirkung zweier zusammentreffender Molecüle ist sicherlich nicht so einfach, wie die gegenseitige Einwirkung zweier harter elastischer Kugeln, welche zusammenstossen und von einander abprallen; indessen für eine angenäherte Betrachtung kann man wohl von der Vorstellung ausgehen, dass die Molecüle harte elastische Kugeln wären, und kann sich dann die Aufgabe stellen, aus den Eigenschaften der Gase die Grösse und gegenseitige Entfernung dieser Kugeln zu bestimmen.

Ich habe in einer 1858 erschienenen Abhandlung[2]) eine Be-

---

[1]) La Lumière Électrique, T. XVI, Nr. 23, Sam. 6. juin 1885, p. 489. D. H.

[2]) Pogg. Ann. **105**, 239 (und Théorie mécanique de chaleur, par R. Clausius, traduite par F. Folie, t. II, p. 230). Die Kugel, welche dort

ziehung zwischen dem Molecüldurchmesser und der mittleren Länge der Wege, welche die Molecüle von einem Zusammenstosse bis zum nächsten zurücklegen, aufgestellt, welche sich folgendermaassen ausdrücken lässt: *Die mit 8 multiplicirte mittlere Weglänge verhält sich zum Durchmesser der Molecüle, wie der von dem Gase im Ganzen eingenommene Raum zu dem von den Molecülen wirklich erfüllten Raume.* Bei der Aufstellung dieses Satzes ist angenommen, dass alle Molecüle gleiche Geschwindigkeiten haben. Will man dagegen, wie es Maxwell später gethan hat, die in der Wirklichkeit vorkommenden Unterschiede zwischen den Geschwindigkeiten der verschiedenen Molecüle mit berücksichtigen, so muss man den Zahlenfactor 8 im Verhältniss von $\sqrt{2} : \frac{4}{3}$ vergrössern, wodurch er in 8,485 oder angenähert 8,5 übergeht.

Um diesen Satz mathematisch auszudrücken, wollen wir voraussetzen, der von dem Gase im Ganzen eingenommene Raum sei eine Raumeinheit. Bezeichnen wir dann den von den Molecülen wirklich erfüllten Raum mit ε, den Durchmesser eines Molecüls mit δ und die mittlere Weglänge mit l, so drückt sich der Satz durch folgende Gleichung aus:

$$\frac{8{,}5 \,.\, l}{\delta} = \frac{1}{\varepsilon},$$

woraus folgt:

$$\delta = 8{,}5 \,.\, l \,.\, \varepsilon. \qquad (1)$$

Mit Hülfe dieser Gleichung kann man δ berechnen, wenn l und ε bekannt sind.

Was zunächst l, die mittlere Weglänge der Molecüle, anbetrifft, so lässt sich dieselbe sowohl aus der Schnelligkeit der Diffusion zweier Gase, als auch aus der Reibung zweier Gasschichten, welche sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten bewegen, bestimmen, denn diese beiden Erscheinungen beruhen darauf, dass die Molecüle aus der einen Schicht in die andere hinüber fliegen, und bis zu einer gewissen Tiefe in dieselbe eindringen. Auf diese Weise hat man für mehrere Gase die mittleren Weglängen der Molecüle bestimmt, und die von verschie-

---

„sphère d'action“ genannt wird, hat einen zweimal so grossen Radius und daher ein achtmal so grosses Volumen, als die Kugel, welche hier als Molecül betrachtet wird.

denen Beobachtern ermittelten Werthe stimmen so gut unter einander überein, dass man daraus schliessen darf, dass sie nicht mehr weit von der Wahrheit abweichen.

Wir wollen als Beispiel zur Behandlung die Kohlensäure wählen. In einem Aufsatze von A. von Obermayer[1]) finden wir für Kohlensäure unter dem Drucke von einer Atmosphäre und bei der Temperatur 0° folgende Werthe von l angeführt, welche aus Versuchen verschiedener Beobachter abgeleitet sind:

0,000049 mm; 0,000050 mm; 0,000056 mm.

O. E. Meyer, in seinem bekannten ausgezeichneten Werke „Die kinetische Theorie der Gase" giebt auf S. 142 für Kohlensäure unter dem Drucke von einer Atmosphäre und bei der Temperatur 20° folgenden Werth von l an:

0,000068 mm,

woraus man durch Reduction auf die Temperatur 0° erhält:

0,000063 mm.

Als Mittelwerth aus den vier auf die Temperatur 0° bezüglichen Werthen ergiebt sich:

(2) $$l = 0{,}0000545 \text{ mm}.$$

Was ferner die Grösse ε, nämlich den von den Molecülen eines Gases wirklich erfüllten Raum anbetrifft, so findet man die Anhaltspuncte zu ihrer Bestimmung ebenfalls in der kinetischen Gastheorie. Aus dieser Theorie ergiebt sich nämlich, wie ich in meiner ersten darauf bezüglichen Abhandlung[2]) näher auseinander gesetzt habe, dass die Abweichung der Gase vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze auf verschiedenen Gründen beruht, von denen einer der ist, *dass der von den Molecülen eines Gases wirklich erfüllte Raum gegen den von dem Gase im Ganzen eingenommenen Raum nicht verschwindend klein ist.* Man kann daher aus jenen Abweichungen auf die Grösse des von den Molecülen erfüllten Raumes schliessen. Besonders zuverlässige Data zu solchen Schlüssen ergeben sich aus den Versuchen, welche Herr Andrews in neuerer Zeit über das Verhalten der Gase bei sehr grossen Druckdifferenzen ausgeführt hat.

---

[1]) Repertorium für Experimental-Physik, herausgegeben von Ph. Carl, Bd. XIII, S. 157.

[2]) Pogg. Ann. 1857, **100**, 359 (und Théorie mécanique de la chaleur, par R. Clausius, traduite par F. Folie, t. II, p. 191).

Um diejenigen Resultate, welche er für Kohlensäure gefunden hat, durch eine Formel darzustellen, habe ich folgende Gleichung gebildet:

$$p = R\frac{T}{v - \alpha} - \frac{c}{T(v + \beta)^2}.$$

Hierin bedeutet p den Druck in Atmosphären, T die absolute Temperatur und v das Volumen der Kohlensäure, wobei dasjenige Volumen als Einheit gewählt ist, welches dieselbe Menge Kohlensäure unter dem Drucke von einer Atmosphäre und bei 0° einnimmt. Die Buchstaben R, c, α und β bezeichnen Constante, welche folgende Werthe haben:

$$R = 0{,}003\,688$$
$$c = 0{,}093\,5$$
$$\alpha = 0{,}000\,843$$
$$\beta = 0{,}000\,977.$$

Eine dieser Constanten, nämlich α, steht zu der in Gleichung (1) vorkommenden Grösse ε in naher Beziehung. Sie stellt den kleinsten Raum dar, in welchen die Gasmolecüle durch Zunahme des Druckes möglicherweise zusammengedrängt werden können, denn wenn man in obiger Gleichung $v = \alpha$ setzt, so wird $p = \infty$. Nun ist aber der Raum, welcher eine Anzahl von Kugeln enthalten kann, wenn sie sich bis zur Berührung einander genähert haben, nur wenig grösser, als der Raum, welchen die Kugeln wirklich ausfüllen. Das Verhältniss zwischen diesen beiden Räumen ist etwas verschieden, je nach der Art der Lagerung der Kugeln. Bei der engsten Lagerung ist es ungefähr gleich dem Verhältniss 7 : 6. Wir können daher, wenn wir die engste Lagerung annehmen, setzen:

$$\varepsilon = \frac{6}{7}\,\alpha.$$

Führen wir hierin für α den oben gegebenen Werth ein, so erhalten wir:

$$\varepsilon = \frac{6}{7} \cdot 0{,}000\,843$$

oder

$$\varepsilon = 0{,}000\,723. \tag{3}$$

Durch Einsetzung der in (2) und (3) gegebenen Werthe von l und ε geht die Gleichung (1) über in:

$$\delta = 8{,}5 \,.\, 0{,}000\,723 \,.\, 0{,}000\,054\,5 \text{ mm},$$

woraus folgt:

(4) $$\delta = 0{,}000\,000\,335 \text{ mm},$$

oder anders geschrieben:

(4 a) $$\delta = \frac{1}{3\,000\,000} \text{ mm}.$$

Nachdem der Durchmesser eines Molecüls bestimmt ist, lässt sich auch leicht die Anzahl der in einem Cubikmillimeter befindlichen Molecüle angeben. Sie ist nämlich gleich der Anzahl der Kugeln, deren Gesammtvolumen gleich ε ist, und wir können daher, wenn wir die Anzahl mit N bezeichnen, die Gleichung bilden:

$$N = \frac{\varepsilon}{\frac{\pi}{6}\delta^3}.$$

Setzen wir hierin für ε und δ die unter (3) und (4) gegebenen Werthe ein, so kommt:

(5) $$N = 37 \,.\, 10^{15}.$$

Dieselbe Zahl gilt auch für alle anderen Gase, da nach **Avogadro** in gleichen Volumen aller Gase, bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke, gleich viel Molecüle enthalten sind.

Wenn die Anzahl der Molecüle in einer Raumeinheit bekannt ist, so kann man sich auch von dem mittleren gegenseitigen Abstande zweier Nachbarmolecüle eine Vorstellung machen. Denkt man sich nämlich die Molecüle cubisch angeordnet, d. h. denkt man sich den Raum eines Cubikmillimeters in N kleine cubische Räume zerlegt, und nimmt an, dass die Mittelpuncte der Molecüle sich in den Eckpuncten dieser Cuben befinden, so ist die Seite eines solchen kleinen Cubus der gegenseitige Abstand der Mittelpuncte zweier Nachbarmolecüle. Demnach gilt, wenn dieser Abstand mit λ bezeichnet wird, die Gleichung:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt[3]{N}}.$$

Setzt man hierin für N den obigen Werth, so kommt:

(6) $$\lambda = 0{,}000\,003 \text{ mm}.$$

Dieser Abstand ist allerdings sehr klein und entspricht einer sehr feinen Massenvertheilung; aber zur Fortpflanzung der Licht-

wellen durch den Weltenraum ist diese Massenvertheilung doch noch viel zu grob.

Wenn man sich vorstellen wollte, der Stoff, welcher die Lichtwellen durch den Weltenraum fortpflanzt, wäre ein ponderables Gas, so müsste man diesem, um den geringen Widerstand, welchen die Weltkörper bei ihrer Bewegung finden, zu erklären, eine ausserordentlich grosse Verdünnung zuschreiben. Eine Dichtigkeit, welche ein Milliontel von derjenigen betrüge, welche bei 0^0 und unter dem Drucke von einer Atmosphäre stattfindet, wäre jedenfalls noch sehr viel zu gross, und doch würde selbst bei diesem noch lange nicht ausreichenden Grade der Verdünnung der Abstand der Nachbarmolecüle schon eine mit der Fortpflanzung von Lichtwellen offenbar durchaus unvereinbare Grösse erlangen. Er würde nämlich hundertmal so gross werden, als die in Gleichung (6) bestimmte Länge, so dass man für dieses verdünnte Gas zu setzen hätte:

$$\lambda = 0{,}000\,3 \text{ mm}.$$

Dieser Abstand wäre schon beinahe gleich der Wellenlänge des violetten Lichtes. Es ist aber ganz undenkbar, dass eine regelmässige Wellenbewegung sich in einem Medium fortpflanzen sollte, in welchem die einander zunächst liegenden Theilchen um eine Wellenlänge von einander entfernt wären.

Man ist daher, wenn man die Fortpflanzung der Lichtwellen durch den Weltenraum erklären will, genöthigt, die Existenz eines Stoffes anzunehmen, welcher eine viel feinere Massenvertheilung hat, als die ponderablen Gase. Dieser Stoff ist es, welchen man bisher Aether nannte, und von welchem ich glaube, dass er nichts anderes ist, als die Electricität.

R. Clausius.

Abhandlung VIII.

Prüfung der Einwände von Hirn gegen die kinetische Theorie der Gase.

(Uebersetzung des in den Bulletins de l'Académie royale de Belgique 3me série t. XI, Nr. 3, 1886 veröffentlichten Aufsatzes des Verfassers Examen des objections faites par M. Hirn à la théorie cinétique des gaz.)

In den beiden der königlich belgischen Akademie überreichten Abhandlungen „Experimentelle Untersuchungen über die Beziehung zwischen dem Widerstand der Luft und ihrer Temperatur [1]" und „Experimentelle und analytische Untersuchungen über die Gesetze des Ausflusses und des Stosses der Gase in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur [2]" beschreibt Hirn einerseits mehrere Versuchsreihen, andererseits macht er deren Resultate zur Grundlage theoretischer Betrachtungen, die ihn zu dem Schlusse führen, dass die kinetische Theorie der Gase der Erfahrung widerspricht.

Indem ich meinerseits der Akademie meine Ansicht über diesen Gegenstand vorlege, die von der Hirn'schen wesentlich abweicht, betone ich ausdrücklich, dass meine Kritik sich keineswegs auf die experimentelle Seite seiner Untersuchungen bezieht. Die Versuche, die er beschreibt, sind wohl durchdacht; sie wurden mehrere Jahre hindurch mit bemerkenswerther Ausdauer fortgesetzt, und ich zweifle nicht, dass auch die Sorgfalt und die Geschicklichkeit in der Ausführung auf gleicher Höhe standen, so dass die gewonnenen Resultate vollständiges Zutrauen verdienen; ihr Werth gehört der Wissenschaft an und ist voll-

---

[1]) Mémoires, t. XLIII (1881).

[2]) Ibid., t. XLIV (1884).

ständig unabhängig von dem Urtheil, das man über die von Hirn daraus gezogenen Folgerungen fällt.

Unter diesen Folgerungen ist namentlich diejenige, welche sich auf den Stoss der Gase bezieht, in sehr präciser Weise ausgedrückt. Wir wollen uns mit ihr zuerst beschäftigen.

Hirn lässt aus einem mit Luft unter Druck gefüllten Gasometer einen Luftstrom ausfliessen, und zwar aus einer Röhre, die an ihrem Ende rechtwinklig nach unten gebogen ist und an diesem Ende die Ausflussöffnung enthält. In einiger Entfernung unter dieser Oeffnung befand sich, horizontal auf einer Wagschale liegend, eine kreisförmige Platte, welche den Stoss des Luftstromes senkrecht auffing. Zur Ausgleichung des auf die Platte ausgeübten Druckes belastete man die andere Wagschale mit Gewichten, welche als Maass der Grösse des ausgeübten Druckes dienten.

Diese Versuche wurden theils mit Luft von Zimmertemperatur ausgeführt, theils auch mit Luft von höherer Temperatur, etwas über 200°. Man constatirte, dass der von dem Luftstrome auf die Platte ausgeübte Druck allein abhängt von der während der Zeiteinheit ausgeströmten Luftmenge und von der Ausflussgeschwindigkeit, nicht aber von ihrer Temperatur.

Hirn meint, dass dieses Resultat in Widerspruch steht mit der kinetischen Theorie der Gase.

Die Gründe dieser Ansicht sind namentlich im §. 7 (S. 97) seiner zweiten Abhandlung auseinander gesetzt. Man kann sich aber bei der Durchsicht dieser Stelle seiner Arbeit überzeugen, dass seine Deductionen wesentliche Fehler enthalten.

Bemerken wir zunächst, dass Hirn einen zu ausgedehnten Gebrauch macht von gewissen vereinfachenden Hypothesen, welche in speciellen Fällen angewendet werden können, um das Verständniss zu erleichtern. Nach der kinetischen Gastheorie sind die Molecüle einer scheinbar in Ruhe befindlichen Gasmenge mit schnellen und verschiedentlich wechselnden Bewegungen behaftet. Sie bewegen sich in allen möglichen Richtungen, aber der Weg, den sie zwischen zwei auf einander folgenden Stössen durchlaufen, ist sehr kurz. Wenn das Gas die Dichtigkeit hat, welche dem Druck einer Atmosphäre und der Temperatur des schmelzenden Eises entspricht, ist der mittlere Betrag der Weglängen für alle Gase, ausgenommen Wasserstoff, kleiner als ein zehnmilliontel Millimeter. Ferner sind die Stösse zwischen zwei Molecülen im

Allgemeinen schief und excentrisch, so dass nach jedem Stosse die Richtungen und die Geschwindigkeiten der beiden Molecüle total geändert sind.

Diese complicirten Bewegungen ersetzt Hirn durch andere, viel einfachere, indem er annimmt, dass die Molecüle sich allein nach drei auf einander senkrechten Richtungen bewegen, dass sie sich in ihren Bewegungen nicht gegenseitig stören, sondern dass vielmehr jedes seine geradlinige Bewegung fortsetzt bis zum Anprall an eine feste Wand. Derartige Hypothesen dürfen nur mit Vorsicht angewendet werden; denn wenn sie in gewissen Fällen exacte Resultate liefern, so führen sie ebensowohl unter anderen Umständen in die Irre. Man wird in der Folge sehen, dass sie in dem von Hirn betrachteten Falle zum Theil unzulässig sind.

Wenn die Gasmasse, anstatt scheinbar zu ruhen, auszuströmen beginnt, so kommt zu der Molecularbewegung die Ausflussbewegung hinzu, und diese muss für jedes Molecül mit seiner augenblicklichen Molecularbewegung zusammengesetzt werden, um die wirkliche Bewegung des Molecüls zu erhalten. In der Ausführung dieser Zusammensetzung für den Luftstrom, welcher aus der Oeffnung fliesst und gegen die Platte prallt, begeht Hirn einen wesentlichen Fehler, den schon Folie in seinem Referat bemerkt hat.

In der That: Hirn nimmt an, dass für ein Drittel aller Molecüle die Molecularbewegungen parallel und für die beiden anderen Drittel senkrecht sind zur Richtung des Stromes; indem er dann die Geschwindigkeit der Molecularbewegungen, die er für alle Molecüle als gleich voraussetzt, mit U, und die Geschwindigkeit des Stromes mit V bezeichnet, bildet er für das Drittel der Molecüle, dessen Molecularbewegung parallel der Richtung des Stromes verläuft, die Summe $U + V$ als Ausdruck der totalen, aus beiden Bewegungen resultirenden Geschwindigkeit.

Das ist absolut unrichtig. Wenn wir uns für einen Augenblick der ersten Hypothese von Hirn bedienen, nach welcher alle Molecularbewegungen nach drei auf einander senkrechten Richtungen vor sich gehen, von denen eine, die wir mit x bezeichnen wollen, mit der Richtung des Stromes zusammenfällt, dürfen wir dennoch nicht annehmen, dass alle der Richtung x parallelen Molecularbewegungen in demselben Sinne wie der Strom gerichtet sind; im Gegentheil ist klar, dass die eine Hälfte im

positiven Sinne der Richtung x, die andere Hälfte im negativen Sinne fliegt.

Wollte man auch die zweite Hypothese von Hirn beibehalten, dass die Molecüle, ohne sich gegenseitig zu stören, sich in gerader Linie bis zum Anprall an ein festes Hinderniss fortbewegen, so müsste man, falls $U > V$, den Molecülen, die im Sinne der negativen x gerichtet sind, gänzlich verschiedenartige Bedingungen der Bewegung zuertheilen. In der That würden diese Molecüle dann gegen die Ausflussöffnung zurückfliegen und durch diese wieder in den Behälter eindringen, anstatt daraus hervorzukommen. Man sieht daraus, dass die zweite Hypothese in dem vorliegenden Falle nicht zulässig ist.

Man darf vor Allem nicht aus dem Auge verlieren, dass die Molecularbewegungen wechselnde Bewegungen sind; alsdann wird man sich eine ganz andere Vorstellung machen von der Art, wie sich die Molecüle bewegen, deren Molecularbewegungen parallel der Axe der x-, d. h. der Ausflussrichtung verlaufen.

Gesetzt, der Luftstrom wird von einer Ebene senkrecht zur Richtung des Ausflusses geschnitten, so wird offenbar jedes Molecül diese Ebene nicht ein einziges Mal, sondern mehrere Male überschreiten, und zwar immer abwechselnd von der negativen Seite zur positiven und von der positiven zur negativen. Die Zahl dieser Uebergänge ist um so grösser, je grösser der Bruch $\frac{U}{V}$ ist, und wird immer durch eine ungerade Zahl dargestellt; denn die Zahl der Uebergänge von der negativen Seite zur positiven ist um 1 grösser, als die Zahl der Uebergänge von der positiven Seite zur negativen. Nimmt man an, dass zwei entgegengesetzt gerichtete Uebergänge sich gegenseitig aufheben, so wird für jedes Molecül ein Uebergang von der negativen Seite zur positiven übrig bleiben, wie es der Ausflussbewegung des Gases entspricht.

Betrachten wir jetzt für einen gegebenen Augenblick die Molecüle, deren Molecularbewegung parallel der Richtung des Stromes erfolgt, und welche ein Drittel sämmtlicher in dem Strome vorkommenden Molecüle bilden. Die Hälfte dieses Drittels wird ihre Molecularbewegungen in demselben Sinne wie der Strom ausführen. Für diese Hälfte erhalten wir als Ausdruck der totalen, aus beiden Bewegungen resultirenden Geschwindigkeit die Summe $U + V$; die andere Hälfte des Drittels führt dem Strome entgegengesetzte Molecularbewegungen aus, und wir müssen

die totale, aus beiden Bewegungen resultirende Geschwindigkeit durch die Differenz $-U+V$ ausdrücken.

Man sieht, dass die Summe $U+V$, durch welche Hirn die totale Geschwindigkeit aller mit einer zur Stromesrichtung parallelen Molecularbewegung behafteten Molecüle ausdrückt, keineswegs der Wirklichkeit entspricht. Dies ist der Hauptgrund der Fehlschlüsse, die sich weiterhin in seiner Abhandlung vorfinden.

Er berechnet zuerst für eine Volumeneinheit der ausströmenden Luft die lebendige Kraft der Bewegung senkrecht zur Platte, indem er für ein Drittel der Molecüle die oben erwähnte Summe $U+V$ nimmt; für die anderen beiden Drittel, deren Molecularbewegungen senkrecht zur Richtung des Stromes und in Folge dessen parallel der Platte verlaufen, führt er einfach für die Geschwindigkeit der betrachteten Bewegung die Geschwindigkeit des Stromes V in die Rechnung ein. Indem er die Dichtigkeit der Luft, d. h. das Gewicht der Volumeneinheit, mit δ, und die Beschleunigung der Schwere wie gewöhnlich mit g bezeichnet, erhält er so für die lebendige Kraft den Ausdruck:

$$(1) \qquad \frac{1}{3}\frac{\delta}{g}(U+V)^2+\frac{\delta}{g}\left(1-\frac{1}{3}\right)V^2,$$

der sich auf den folgenden reducirt:

$$(1\,a) \qquad \frac{\delta}{g}\left(\frac{1}{3}U^2+\frac{2}{3}UV+V^2\right).$$

Mit Hülfe dieses Ausdrucks bestimmt Hirn den Druck, welchen die Luft auf die Platte ausübt. Der Querschnitt des Luftstromes an der Stelle, wo er die Maximalgeschwindigkeit V hat, wird durch das Product $m\,s$ bezeichnet, worin s die Fläche der Ausflussöffnung und m den Coefficienten der Contraction bedeutet. Indem er ferner annimmt, dass der Strom, wenn er gegen die Platte stösst, sich in demselben Zustande wie an dieser Stelle befindet, leitet er aus der lebendigen Kraft der Bewegung senkrecht zur Platte den Druck auf die von ihm getroffene Fläche $m\,s$ in derselben Weise her, wie man in der kinetischen Gastheorie den Druck ruhender Luft berechnet. Er kommt auf folgenden Ausdruck:

$$\frac{\delta\,(m\,s)}{g}\left(\frac{1}{3}U^2+\frac{2}{3}UV+V^2\right).$$

Die Luft, welche sich an der hinteren Fläche der Platte in Ruhe befindet, übt dort einen Druck aus, welcher für eine Fläche von derselben Grösse ausgedrückt wird durch:

$$\frac{1}{3}\,\frac{\delta\,(m\,s)}{g}\,U^2.$$

Dieser Druck muss von dem auf die vordere Fläche ausgeübten abgezogen werden, um den Ueberschuss des von dem Strome herrührenden Druckes zu erhalten, wie er direct beobachtet wird. Ist dieser letztere Druck p, so erhält Hirn folgende Gleichung:

$$(2)\qquad p = \frac{\delta\,(m\,s)}{g}\left(\frac{2}{3}\,U\,V + V^2\right),$$

die er als das Resultat betrachtet, welches die kinetische Gastheorie, auf unseren Fall angewandt, liefert.

Diese Gleichung stimmt nicht überein mit dem Resultat seiner Beobachtungen, dass der Druck unabhängig von der Temperatur ist. Denn die Grösse U ist proportional der Quadratwurzel der absoluten Temperatur. Daraus schliesst Hirn, dass die kinetische Gastheorie der Erfahrung widerspricht und daher unzulässig ist.

Man muss jedoch sehen, was sich ergiebt, wenn man in den Rechnungen von Hirn die Thatsache berücksichtigt, dass nur die Hälfte der Molecüle, deren Molecularbewegungen parallel der Richtung des Stromes sind, die Geschwindigkeit $U + V$ hat, und dass die andere Hälfte mit der Geschwindigkeit $- U + V$ behaftet ist. Man erhält dann für die lebendige Kraft der Bewegung senkrecht zur Platte an Stelle des oben unter (1) gegebenen Ausdrucks den folgenden:

$$(3)\quad \frac{1}{3}\,\frac{\delta}{g}\left[\frac{1}{2}\,(U + V)^2 + \frac{1}{2}\,(- U + V)^2\right] + \frac{\delta}{g}\left(1 - \frac{1}{3}\right)V^2,$$

den man reduciren kann auf:

$$(3\,\mathrm{a})\qquad \frac{\delta}{g}\left(\frac{1}{3}\,U^2 + V^2\right).$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich von dem (1 a) durch die Abwesenheit des Gliedes $\frac{2}{3}\,U\,V$ in der Klammer.

Wendet man diesen Ausdruck zur Bestimmung des Druckes in derselben Weise an, wie Hirn seinen Ausdruck (1 a), so erhält man an Stelle der Gleichung (2) die folgende:

(4) $$p = \frac{\delta (m s)}{g} V^2,$$

welche sich wiederum von (2) durch die Abwesenheit des mit dem Factor U behafteten Gliedes unterscheidet. Da gerade dieses Glied den Grund des Einwandes von Hirn gegen die kinetische Gastheorie bildet, so folgt daraus, dass durch sein Verschwinden dieser Einwand hinfällig wird.

Um die Zuverlässigkeit seiner Schlussfolgerung zu erhöhen, hat Hirn seine Betrachtungen verallgemeinert. Anstatt der Annahme, dass ein Drittheil aller Molecularbewegungen parallel der Richtung des Stromes erfolgen, hat er diese Voraussetzung nur für einen unbestimmten Bruchtheil α der Molecularbewegungen eingeführt; für diesen Bruchtheil führt er dann die Geschwindigkeit $U + V$ in die Rechnung ein. Diese Verallgemeinerung konnte, abgesehen davon, dass sie durch nichts gerechtfertigt ist, keineswegs dazu dienen, seinen Fehler zu berichtigen.

Wie klein er auch den Bruch α voraussetzte, er durfte immer nur für die Hälfte dieses Bruches die Geschwindigkeit $U + V$ einführen; für die andere Hälfte musste er die Geschwindigkeit $- U + V$ einführen, was wiederum den Wegfall des mit dem Factor U behafteten Gliedes in dem Ausdrucke von p zur Folge gehabt hätte.

Vielleicht könnte man gegen die Art der von uns eben angestellten Rechnung einen anderen Einwand erheben, der auf den ersten Blick durch seine augenscheinliche Einfachheit einen gewissen Eindruck macht und daher Beachtung verdient.

In dem Falle, dass $U > V$, ist die Differenz $- U + V$ negativ und stellt eine Geschwindigkeit dar, die nicht gegen die Platte hin, sondern von ihr fort gerichtet ist. Man könnte also geltend machen, dass, wenn man bei der Bestimmung der lebendigen Kraft der in einem Raume hervorgebrachten Bewegungen in gleicher Weise den negativen wie den positiven Geschwindigkeiten Rechnung tragen müsse, es sich doch nicht ebenso verhalte bei der Bestimmung des auf die Platte ausgeübten Druckes; denn ein Molecül mit negativer Geschwindigkeit kann die Platte gar nicht treffen. Folglich müsste man von den beiden Geschwindigkeiten $U + V$ und $- U + V$ nur die erstere berücksichtigen.

Diese Betrachtung würde einen schweren Fehler enthalten; denn es wäre nicht genug Rücksicht genommen auf die Modi-

ficationen, welche durch den Umstand bedingt werden, dass der Luftstrom die Platte trifft und an dieser Stelle seinen Bewegungszustand ändert.

Um diese Erscheinung an einem der Rechnung bequem zugänglichen Falle verfolgen zu können, wollen wir uns vorläufig der Hypothese von Hirn bedienen, nach welcher der Luftstrom, wenn er die Platte trifft, in demselben Zustande ist, wie kurz vor derselben, und dass jedes Molecül, das in einer senkrechten Richtung ankommt, mit der nämlichen Geschwindigkeit normal zurückprallt.

Daraus würde in Wirklichkeit ein Zustand hervorgehen, der in der Natur nicht möglich ist. Der cylindrische Raum mit dem Querschnitt *ms*, welcher den Luftstrom enthält, der zur Platte gelangt und den wir den vorwärtsschreitenden Strom nennen wollen, würde auch den Luftstrom enthalten, welcher sich in Folge des Abprallens der Molecüle von der Platte entfernt, und den wir den rückwärtsschreitenden Strom nennen wollen. Der Raum wäre dann erfüllt mit Luft von doppelter Dichtigkeit und würde zwei einander entgegengesetzte Ströme enthalten, die sich nach der Annahme nicht stören dürften. Obgleich ein derartiger Zustand in Wirklichkeit unmöglich ist, kann man ihn sich doch als vorhanden vorstellen und die Frage aufwerfen, welches in diesem Falle der auf die Fläche *ms* der Platte ausgeübte Druck wäre.

Dieser Druck ist zwar verschieden von dem wirklichen Druck, steht aber doch in einem einfachen Verhältniss zu diesem, so dass man von dem einen auf den anderen schliessen kann. In Wirklichkeit existirt kein rückwärtsschreitender Strom, sondern die Luft fliesst von der Mitte der Platte nach allen möglichen radialen Richtungen gegen die Ränder ab, wo sie dieselbe verlässt. Bei der Ausbreitung durch die radiale Bewegung vermindert sich die Geschwindigkeit der Luft mit der Entfernung vom Centrum, so dass man bei Anwendung einer Platte mit Dimensionen, wie die von Hirn benutzte, die Geschwindigkeit der Luft, wenn sie die Platte verlässt, als sehr klein ansehen und in der Rechnung vernachlässigen kann. Die durch den Widerstand der Platte erzeugte Wirkung wird sich also darauf beschränken, die ursprüngliche Bewegung des Stromes zu vernichten, während dagegen in dem idealen Falle dieser Widerstand ausserdem noch eine gleiche Bewegung im umgekehrten Sinne hervorbringen wird, wodurch die Wirkung verdoppelt wird. Ferner ist in dem idealen

Falle die Fläche *ms* in Berührung mit Luft von doppelter Dichtigkeit, so dass auch der von dem Ausfluss unabhängige Theil des Druckes zweimal so gross ist wie in dem wirklich existirenden Falle der einfachen Dichtigkeit. Daraus ist zu schliessen, dass der dem idealen Falle entsprechende Druck doppelt so gross ist als der wirkliche Druck.

Nachdem wir uns nun so von der Bedeutung des idealen Falles Rechenschaft gegeben haben, wollen wir ihn mathematisch behandeln. Betrachten wir ein Molecül, dessen Molecularbewegungen parallel sind der Richtung des Stromes, und welches durch den vorwärtsschreitenden Luftstrom hinlänglich nahe an die Platte herangeführt sei, um sie in Folge seiner Molecularbewegungen erreichen zu können. Es wird nicht nur Ein Mal an die Platte stossen und zurückprallen, sondern nach dem Rückpralle und dem Eintritt in den rückwärtsschreitenden Strom wird es abermals gegen die Platte anprallen und dadurch wiederum in den vorwärtsschreitenden Strom geworfen werden; hierauf wird es zum dritten Male gegen die Platte anprallen, um in den rückwärtsschreitenden Strom zurückzukehren, und diese Vorgänge, jedesmal mit einem Anprall verbunden, werden sich wiederholen, bis der rückwärtsschreitende Strom das Molecül so weit von der Platte fortgeführt hat, dass es dieselbe durch seine Molecularbewegungen nicht mehr erreichen kann. Die Anzahl der Stösse des Molecüls gegen die Platte wird um so grösser sein, je grösser der Bruch $\frac{U}{V}$ ist.

Die Grenzfläche der Platte spielt hier dieselbe Rolle wie die senkrechte Ebene, die wir oben den Strom schneiden liessen, nur mit dem Unterschiede, dass die Molecüle, anstatt die Platte zu überschreiten, von ihr abprallen. Man kann hier noch hinzufügen, dass die Anzahl der Stösse durch eine ungerade Zahl dargestellt wird, da die Stösse, die das Molecül aus dem vorwärtsschreitenden in den rückwärtsschreitenden Strom versetzen, um einen zahlreicher sein müssen, als die mit dem umgekehrten Erfolg. Ausserdem ist zu bemerken, dass die ersteren Stösse mit der Geschwindigkeit $U + V$ erfolgen, während für die letzteren die Geschwindigkeit $U - V$ eintritt; diese letztere spielt als positive Geschwindigkeit in dem rückwärtsschreitenden Strome dieselbe Rolle, wie die Geschwindigkeit $- U + V$ als negative Geschwindigkeit in dem vorwärtsschreitenden Strome.

Dieser Umstand, dass jedes Molecül mehrmals zum Anstoss gegen die Platte kommt, ist Hirn entgangen, weil er angenommen hat, dass die Molecüle sich in gerader Linie bewegen, ohne sich gegenseitig zu stören, bis sie eine feste Wand treffen, woraus folgen würde, dass jedes Molecül nur Ein Mal die Platte träfe, um sie sogleich zu verlassen. Unter diesen Umständen konnte er nur der Geschwindigkeit $U + V$, die zur Zeit des ersten Stosses besteht, einen Einfluss auf den Druck zuschreiben.

Bestimmen wir jetzt den durch die Stösse auf die Platte ausgeübten Druck, indem wir der oben beschriebenen Erscheinung vollständig Rechnung tragen. Wir wollen zuerst die Stösse betrachten, welche das Molecül aus dem vorwärtsschreitenden in den rückwärtsschreitenden Strom versetzen, und die mit der Geschwindigkeit $U + V$ erfolgen. Die ganze an den Stössen in diesem Raume betheiligte Masse, auf die Zeiteinheit bezogen (die Masse der mehrmals anstossenden Molecüle ist soviel Mal in Rechnung zu setzen, als sie Stösse dieser Art ausüben), beträgt den sechsten Theil der in einem Cylinder vom Querschnitt ms und der Länge $U + V$ enthaltenen Masse, also $\frac{1}{6}\frac{\delta}{g} ms(U + V)$. Die Stösse vernichten die Geschwindigkeit $U + V$ dieser Masse und theilen sie ihr wieder im entgegengesetzten Sinne mit, wodurch eine Kraft bedingt wird, doppelt so gross wie die, welche zur Mittheilung der Geschwindigkeit $U + V$ erforderlich ist; sie wird dargestellt durch das doppelte Product aus Masse und Geschwindigkeit, also durch

$$\frac{1}{3}\frac{\delta}{g} ms(U + V)^2.$$

Dieses Product müssen wir als Ausdruck des durch die genannten Stösse auf die Platte ausgeübten Druckes betrachten.

Ebenso erhalten wir für die Stösse, welche mit der Geschwindigkeit $U - V$ erfolgen:

$$\frac{1}{3}\frac{\delta}{g} ms\,(U - V)^2.$$

Betrachten wir endlich die beiden anderen Drittel der Gesammtzahl der Molecüle, deren Molecularbewegungen parallel der Platte sind, so haben wir für deren Stoss nur auf die Geschwindigkeit V des Stromes Rücksicht zu nehmen. Für ihren Druck erhalten wir:

$$\frac{4}{3}\,\frac{\delta}{g}\,m\,s\,V^2.$$

Summirt man diese drei Ausdrücke, so ergiebt sich für den gesammten auf die Fläche $m\,s$ ausgeübten Druck:

$$\frac{\delta}{g}\,m\,s\left[\frac{1}{3}\,(U+V)^2+\frac{1}{3}\,(U-V)^2+\frac{4}{3}\,V^2\right]$$

oder

$$2\,\frac{\delta}{g}\,m\,s\left(\frac{1}{3}\,U^2+V^2\right).$$

Dieser für den idealen Fall berechnete Druck muss nach dem Obigen doppelt so gross sein als der wirkliche Druck. Für diesen letzteren erhalten wir also:

$$\frac{\delta}{g}\,m\,s\left(\frac{1}{3}\,U^2+V^2\right).$$

Davon müssen wir den Druck abziehen, der auf die hintere Fläche $m\,s$ der Platte ausgeübt und durch $\frac{1}{3}\,\frac{\delta}{g}\,m\,s\,U^2$ dargestellt wird, um den allein durch den Strom hervorgebrachten Druck zu erhalten. Wenn wir also diesen Druck wie früher mit p bezeichnen, erhalten wir die Gleichung:

$$p=\frac{\delta}{g}\,m\,s\,V^2,$$

die mit der oben unter (4) gegebenen übereinstimmt.

Die Verhältnisse sind in Wirklichkeit viel complicirter als in dem idealen Falle, den wir zur Bestimmung des Druckes herangezogen haben, bei dem man sich von den kleinsten Einzelheiten Rechenschaft geben kann. Der Luftstrom erleidet Veränderungen, ehe er die Platte erreicht, er wird schon vor derselben aufgehalten, weil die in ihrer ursprünglichen Bewegung behinderte Luft nicht schnell genug nach den Seiten abfliessen und der folgenden Luft Platz machen kann. Die ankommende Luft muss sich also theilweise mit der noch vor der Platte befindlichen mischen, was nicht ohne zahlreiche Zusammenstösse zwischen den Molecülen der beiden Luftmassen nach den verschiedensten Richtungen geschehen kann.

Es handelt sich natürlich hier nicht mehr einfach um geradlinige und centrale Stösse, in welchen die gestossenen Molecüle einfach ihre Bewegungen austauschen, sondern vielmehr um un-

regelmässige Stösse, in denen die Richtungen und die Geschwindigkeiten der Bewegungen sich in sehr verschiedener Weise je nach den Berührungspuncten zufällig ändern. Die Molecüle mit negativer Bewegung nehmen ebensowohl wie die mit positiver Bewegung Theil an diesen gegenseitigen Bewegungsänderungen, die sich fortwährend zwischen allen Molecülen abspielen, so dass die einen wie die anderen in gleicher Weise den Zustand der Luft beeinflussen, die sich vor der Platte befindet und auf sie ihren Druck ausübt.

Ohne in die Einzelheiten der Gesammterscheinung eingehen zu müssen, sieht man unmittelbar, dass es keineswegs erlaubt ist, bei der Bestimmung des Druckes die im Luftstrome befindlichen negativen Geschwindigkeiten zu vernachlässigen; wird jedoch diese Erlaubniss nicht ertheilt, so wird den von Hirn auf Grund seiner Gleichung (2) gegen die kinetische Gastheorie erhobenen Einwänden der Boden entzogen.

Die Einwände, welche Hirn aus seinen Versuchen über den Widerstand der Luft und über den Ausfluss der Gase herleitet, sind ganz derselben Art, wie der eben von uns betrachtete Einwand, der aus dem Stosse eines Luftstromes gegen eine Platte abgeleitet ist.

Bei dem *Widerstande der Luft* handelt es sich um einen dem eben besprochenen ganz analogen Fall. Jener bezog sich auf die Wirkung bewegter Luft auf einen ruhenden Körper, hier handelt es sich um die Wirkung ruhender Luft auf einen bewegten Körper. Auch der Einwand von Hirn und die Ueberlegungen, die ihn dazu veranlassen, sind in beiden Fällen dieselben. Hirn fand in seinen Versuchen, dass der Widerstand der Luft nur von der Dichtigkeit, nicht von der Temperatur abhängt. Dieses Resultat scheint ihm mit der kinetischen Gastheorie in Widerspruch zu stehen, doch ist er nur deshalb auf diesen Schluss gekommen, weil er bei der theoretischen Ableitung des Luftwiderstandes aus der kinetischen Gastheorie nur die gegen den Körper hin gerichteten und nicht auch die in umgekehrtem Sinne gerichteten Molecularbewegungen berücksichtigt hat. Da die Ungenauigkeit dieses Verfahrens genau in derselben Weise wie oben nachgewiesen

werden kann, so brauchen wir auf die vorhergehenden Erläuterungen nicht zurückzukommen.

Was den *Ausfluss* der Gase betrifft, so hat Hirn eine genügende Uebereinstimmung zwischen den Resultaten seiner Versuche und den gewöhnlichen Formeln für die Ausflussgeschwindigkeit gefunden. Aber er ist der Ansicht, dass man nach der kinetischen Theorie diese Formel nicht auf die Geschwindigkeit V, sondern auf den Ausdruck $\sqrt{2\alpha U V + V^2}$ anwenden muss, worin α wieder den Bruchtheil sämmtlicher Molecüle bezeichnet, dessen Molecularbewegung dem Gasstrome parallel ist. In dem Mangel an Uebereinstimmung zwischen diesem Ausdruck und der Formel glaubt Hirn einen Einwand gegen die kinetische Theorie zu finden.

Die Ableitung dieses Schlusses ist die nämliche, die er bei der oben beschriebenen Verallgemeinerung seiner Rechnung zur Bestimmung des von dem Luftstrome auf die Platte ausgeübten Druckes angewendet hat. Seine Beweisführung fusst darauf, dass er unter den Bewegungen parallel zum Gasstrome nur die mit der Geschwindigkeit $U + V$ und nicht auch die ebenso zahlreichen mit der Geschwindigkeit $-U + V$ berücksichtigt. Unter Beachtung dieser letzteren würde das Glied $2\alpha U V$ aus der Wurzel verschwinden. Es handelt sich also wieder um den schon beschriebenen Fehler, zu dessen Widerlegung wir nur das oben Gesagte zu wiederholen hätten.

Ich glaube noch einige Worte sagen zu müssen über eine auf den Ausfluss der Gase bezügliche Behauptung, in welcher es sich um Betrachtungen anderer Art handelt.

Bei den in der Abhandlung beschriebenen Versuchen über den Ausfluss war die Druckdifferenz, die den Luftstrom hervorrief, immer klein im Verhältniss zu dem Drucke, welcher im Inneren wie auch ausserhalb des Gefässes herrschte. Der äussere Druck war im Allgemeinen der einer Atmosphäre, und der innere überstieg ihn nur um 10 bis 27 mm Quecksilber; ebenso waren die Ausflussgeschwindigkeiten der Luft geringer als 100 m.

Dagegen citirt Hirn in einer Anmerkung (S. 117) später ausgeführte Versuche, in denen er behauptet, eine Geschwindigkeit von 5700 m erzielt zu haben, dadurch, dass er den äusseren Druck bis auf 10 mm Quecksilber erniedrigte, während der innere ungefähr auf einer Atmosphäre blieb.

In dem Zusatz zu seiner Abhandlung (S. 198) ergänzt Hirn diese Mittheilung und fixirt die Ausflussgeschwindigkeit auf 4266 m. Nach der kinetischen Theorie können die Molecularbewegungen in Luft bei der gegebenen Temperatur höchstens eine mittlere Geschwindigkeit von ungefähr 500 m besitzen und sind in Folge dessen unfähig, eine Geschwindigkeit von über 4000 m zu liefern. Ebenso glaubt Hirn, in diesem Versuch ein entscheidendes Argument gefunden zu haben und beschliesst seine Auseinandersetzung mit den Worten: „Diese Ueberlegung enthält einen schlagenden Beweis gegen die kinetische Theorie, so wie sie bisher entwickelt worden ist.“

Daraufhin muss man natürlich das lebhafteste Interesse haben, zu erfahren, wie Hirn diese grosse Geschwindigkeit gemessen hat. Wenn man aber die Fortsetzung seiner Abhandlung liest, kann man sehen, dass er gar keine Geschwindigkeitsmessungen vorgenommen hat: er hat nur die in der Zeiteinheit aus dem Gefäss ausgeschlossene Luftmenge gemessen und daraus die Geschwindigkeit *durch theoretische Schlüsse* berechnet.

Die Versuche haben gezeigt, dass, wenn man den äusseren Druck mehr und mehr verringert, während der innere unveränderlich auf 750 mm bleibt, die Ausflussmenge nur bis zu dem Augenblicke wächst, wo der äussere Druck bis auf 400 mm erniedrigt ist. Bei weiterer Verminderung des äusseren Druckes bleibt der Ausfluss nahezu constant.

Dieser Umstand, dass die Ausflussmenge mit abnehmendem Drucke einem Maximum zustrebt, das sie nicht überschreiten kann, stimmt sehr wohl mit der kinetischen Theorie überein. In der That muss man nach ihr annehmen, dass, wenn der äussere Druck = 0 ist, die Molecüle, welche in Folge ihrer Molecularbewegungen und des in der Nähe der Oeffnung gebildeten Stromes an der Oeffnung ankommen, allein mit der Geschwindigkeit herausfliegen, welche sie gerade in dem Augenblicke besitzen, wo sie die Oeffnung erreichen.

Unter diesen Umständen wird eine gewisse Luftmenge, bestimmt durch die Dichtigkeit und die inneren Bewegungen, in der Zeiteinheit die Oeffnung verlassen; diese ist es, welche das Maximum bildet. Weiter ist es sehr wohl möglich, dass die Ausflussmenge nicht continuirlich in der nämlichen Weise mit der Verminderung des äusseren Druckes wächst, sondern dass sie sich im Gegentheil verhältnissmässig schnell dem Maximum nähert,

so dass die fortgesetzte Abnahme des äusseren Druckes später keine nennenswerthe Aenderung dieser Menge mehr herbeiführt.

Was den Ausflussprocess selbst betrifft, so wird er verschieden sein, je nachdem er durch einen sehr kleinen oder einen sehr grossen äusseren Druck hervorgebracht wird. In dem ersteren Falle wird sich nicht etwa ein nahezu cylindrischer Strom bilden, in welchem die Luft schon nahe der Oeffnung die nöthige Dichtigkeit hat, um die Differenz zwischen dem Drucke im Inneren des Stromes und dem äusseren Drucke auszugleichen. Im Gegentheil wird in Folge der von den Molecülen am Ausgange der Oeffnung eingehaltenen verschiedenen Richtungen der Strom sich schnell ausbreiten, und da die Molecüle zu kurze Zeit in der Umgebung der Oeffnung verweilen, um schon an dieser Stelle dem Drucke die Ausgleichung zu gestatten, so werden ihre gegenseitigen Abstände in der Nähe der Oeffnung gänzlich verschieden sein von denen, die bestehen würden, wenn jener Ausgleich sich vollziehen könnte. Diese Abstände hängen fast allein von dem Zustande der Luft im Inneren des Behälters und sehr wenig von dem äusseren Drucke ab; daher kann die Dichtigkeit der ausströmenden Luft nahe der Oeffnung ganz beträchtlich sein trotz dem geringen äusseren Drucke. Hätte Hirn diese Umstände berücksichtigt, so hätte er das Resultat seiner Versuche als eine *Bestätigung* der kinetischen Gastheorie ansehen können. Statt dessen stellt er ganz andere Betrachtungen an.

In dem Falle, dass der äussere Druck bedeutend ist, kann man mit Hülfe bekannter Gesetze mittelst des Verhältnisses zwischen dem inneren und dem äusseren Drucke die Dichtigkeit δ, welche die ausströmende Luft bei der Ausgleichung des Druckes in der Nähe der Oeffnung annimmt, in ihrer Abhängigkeit von der Dichtigkeit δ_0 im Behälter bestimmen. Wenn ausserdem der Querschnitt ms des Stromes und die in der Zeiteinheit ausgeflossene Luftmenge als bekannt vorausgesetzt werden, kann man hieraus die Geschwindigkeit V berechnen. Sei W_0 das Volumen der in der Zeiteinheit ausgeflossenen Luft, im Behälter gemessen, so kann man ihr durch die Ausdehnung vergrössertes Volumen durch $\frac{W_0\,\delta_0}{\delta}$ ausdrücken. Andererseits würde, wenn der Strom constant bliebe, die während der Zeiteinheit ausströmende Luft einen Cylinder vom Querschnitt ms und der Höhe V bilden, dessen Volumen $ms\,V$ ist.

Man hat also durch Gleichsetzung dieser beiden Ausdrücke für das Volumen:

$$m s V = \frac{W_0 \delta_0}{\delta},$$

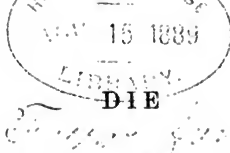
woraus folgt:

$$V = \frac{W_0 \delta_0}{m s \delta}. \tag{5}$$

Diese Art der Berechnung, die allein für einen hohen äusseren Druck zulässig ist, hat Hirn in gleicher Weise auf den Fall eines inneren Druckes von 750 mm und eines äusseren von 10 mm angewendet, obgleich hier die Art des Ausflusses gänzlich verschieden ist. Er behält für den Querschnitt des Stromes den für einen hohen äusseren Druck aus der Contraction berechneten Werth $m s$ bei, ferner berechnet er ebenso das Verhältniss der Dichtigkeiten $\frac{\delta}{\delta_0}$ mittelst derselben nur im Falle eines hohen äusseren Druckes gültigen Formel, was im vorliegenden Falle unzulässig ist, da diese Formel eine Ausgleichung des Druckes voraussetzt. Da der aus dieser Formel abgeleitete Werth von $\frac{\delta}{\delta_0}$ sehr klein ist und er in der Gleichung (5) benutzt ist, wird die daraus abgeleitete Grösse V ausserordentlich gross, also etwa 4266 m. Wenn der äussere Druck $= 0$ wäre, würde diese Rechnung für V sogar einen unendlich grossen Werth ergeben. Jedoch ist es klar, dass man den auf diese Weise berechneten Zahlen nicht die geringste Bedeutung beilegen darf.

In den allgemeinen Betrachtungen, welche einen grossen Theil seiner beiden Abhandlungen einnehmen, wendet sich Hirn lebhaft gegen die Neigung einzelner Autoren, die kinetische Gastheorie, welche gewisse Kräfte auf Bewegungen zurückgeführt hat, derartig zu erweitern, dass überhaupt alle Kräfte in derselben Weise erklärt werden könnten. In dieser Beziehung befinde ich mich mit Hirn vollständig in Uebereinstimmung und betrachte mit ihm diese Neigung als eine Uebertreibung, die daher rührt, dass man einem gewonnenen Resultat eine allzu hohe Tragweite beilegt, und dabei die Grenzen seiner Gültigkeit aus dem Auge verliert. Niemals habe ich in meinen Arbeiten über

die kinetische Gastheorie die Meinung vertreten, dass alle Kräfte sich durch Bewegungen erklären lassen; vielmehr habe ich einen Satz entwickelt, der das Gegentheil beweist, ich meine den Satz vom Virial. Dieser Satz sagt aus, dass jede stationäre Bewegung, um andauern zu können, gewisse Kräfte nöthig hat, die ihr dynamisch das Gleichgewicht halten, und zwar drückt er die Bedingung dieses dynamischen Gleichgewichts aus durch eine Gleichung, deren eines Glied die lebendige Kraft der Bewegung ist, während das andere ein Ausdruck ist, der gebildet wird von den Coordinaten der bewegten Massen und den Componenten von Kräften. Diese Gleichung lässt mit Sicherheit darauf schliessen, dass ohne Anziehungskräfte ein stabiler Zustand in der Natur gar nicht möglich wäre.



DIE

MECHANISCHE WÄRMETHEORIE

VON

R. CLAUSIUS.

ZWEITE

umgearbeitete und vervollständigte Auflage des unter dem Titel „Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie“ erschienenen Buches.

DRITTER BAND.

Entwickelung der besonderen Vorstellungen von der Natur der Wärme als einer Art der Bewegung.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. MAX PLANCK, Professor an der Universität zu Berlin,
UND
DR. CARL PULFRICH, Privatdocent an der Universität zu Bonn.

ERSTE LIEFERUNG.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1889.

ANKÜNDIGUNG.

Von der „Mechanischen Wärmetheorie von R. Clausius“, von welcher der erste Band bereits in dritter Auflage vorliegt, sind wir jetzt, leider erst nach des Verfassers Tode, in der Lage, den dritten, die zweite Auflage zum Abschluss bringenden Band folgen zu lassen.

Dieser dritte Band der mechanischen Wärmetheorie, welcher, seiner Entstehung nach, die zweite Auflage eines Theiles der früheren Abhandlungensammlung bildet, in Wahrheit aber als ein neues Werk zu bezeichnen ist, sollte nach des Verfassers Zusage im Herbst 1888 druckfertig sein. Sein Tod hat die Vollendung des Werkes unmöglich gemacht, seine langwierige Krankheit schon während des Sommers den Fortschritt der Arbeit gestört. So fand sich im Nachlass nur etwa der vierte Theil des Bandes als druckfertiges Manuscript vor. Im Uebrigen ist ein ausführlich gehaltener und schon mehrfach durchgearbeiteter Entwurf für das ganze Werk vorhanden.

Auf Wunsch der Familie und im Interesse der Wissenschaft haben sich die Herren Professor Dr. Max Planck in Berlin und Dr. Carl Pulfrich in Bonn vereinigt, unter sorgfältiger Sichtung des vorliegenden Entwurfs eine möglichst vollständige Wiedergabe des Werkes im Sinne des Verfassers zu bewerkstelligen. Der Inhalt der gegenwärtig vorliegenden Lieferung umfasst die vom Verfasser besorgte Reinschrift nahezu vollständig, da sich dieselbe nur noch auf einen weiteren Paragraphen des zweiten Abschnitts ausdehnt. Die zweite, das Ganze abschliessende Lieferung wird voraussichtlich noch Ende dieses Jahres erscheinen und soll derselben dann ein ausführliches Vorwort beigegeben werden.

Den Ideen des Verfassers entsprechend und in Uebereinstimmung mit der Bezeichnung des zweiten Bandes: „Die mechanische Behandlung der Electricität“, ist auch dem Titel dieses Bandes ein besonderer Titel: „Die kinetische Theorie der Gase“, beigefügt worden, um damit den dritten Band als ein von den übrigen Theilen der mechanischen Wärmetheorie unabhängiges, für sich bestehendes Werk erscheinen zu lassen.

Braunschweig, im August 1889.

Friedrich Vieweg

DIE MECHANISCHE WÄRMETHEORIE

VON

R. CLAUSIUS.

ZWEITE
umgearbeitete und vervollständigte Auflage des unter dem Titel
„Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie"
erschienenen Buches.

DRITTER BAND.

Entwickelung der besonderen Vorstellungen von der Natur der Wärme als einer Art der Bewegung.

HERAUSGEGEBEN
VON

Dr. MAX PLANCK, Professor an der Universität zu Berlin, UND Dr. CARL PULFRICH, Privatdocent an der Universität zu Bonn.

ZWEITE LIEFERUNG.
(Schluss des dritten Bandes.)

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1891.

ANKÜNDIGUNG.

Von dem dritten Bande der „Mechanischen Wärmetheorie von R. Clausius", die kinetische Theorie der Gase enthaltend, welcher seiner Entstehung nach die zweite Auflage eines Theiles der früheren, im Jahre 1867 veröffentlichten Abhandlungensammlung bildet und dessen Herausgabe nach dem im August 1888 erfolgten Tode des Verfassers die Herren Professor Dr. Max Planck und Dr. Carl Pulfrich übernommen haben, sind wir jetzt in der Lage, die zweite, das Werk zum Abschluss bringende Lieferung erscheinen zu lassen. Die vor Jahresfrist erschienene erste Lieferung umfasst nur einen kleinen Theil des Bandes, soweit derselbe nämlich von des Verfassers Hand als druckfertiges Manuscript sich vorfand. Im Uebrigen war ein zusammenhängender und vom Verfasser schon mehrfach durchgearbeiteter Entwurf für das ganze Werk vorhanden, dessen Wiedergabe den Inhalt dieser zweiten Lieferung bildet. Auch ist jetzt ein ausführliches Vorwort seitens der Herausgeber beigefügt worden. In einem Anhange sind ferner acht vom Verfasser in verschiedenen Zeitschriften veröffentlichte Aufsätze zusammengestellt, die inhaltlich der kinetischen Gastheorie nahe verwandt sind. Von ihnen gehörten bereits die beiden ersten der früheren Abhandlungensammlung an.

Durch die vorliegende Lieferung findet somit die zweite Auflage des nunmehr drei Bände umfassenden Clausius'schen Werkes ihren Abschluss, nachdem der erste Band bereits in dritter Auflage erschienen ist.

Braunschweig, im Februar 1891.

Friedrich Vieweg und Sohn.


3 2044 051 069 243

